

На правах рукописи

Шайдарова Лариса Геннадиевна

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации

Научный консультант: академик РАЕН и МАНВШ, доктор химических наук, профессор Будников Герман Константинович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Зайцев Петр Михайлович

доктор химических наук, профессор
Басов Вадим Наумович

доктор химических наук, профессор
Евгеньев Михаил Иванович

Ведущая организация: Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Защита состоится "25" июня 2009 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 4200008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан "15" мая 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

М.А. Казымова

Актуальность темы. Вольтамперометрия является распространенным электрохимическим методом исследования и анализа органических соединений. Успехи в этой области электроанализа связаны с появлением нового поколения электродов – химически модифицированных электродов (ХМЭ). Химическая модификация электродной поверхности придает ей особые свойства, способствующие повышению чувствительности, селективности и воспроизводимости метода. Особое внимание в последние годы уделяют электрокаталитически модифицированным электродам. Электрокаталитические свойства ХМЭ достигаются за счет поверхностной или объемной модификации электрода редокс-медиатором, который осуществляет перенос электрона между электродом и субстратом, понижая потенциал окислительно-восстановительной реакции и существенно ускоряя ее. В результате регенерации исходной формы медиатора происходит увеличение регистрируемого тока. Поэтому редокс-медиаторы способствуют повышению чувствительности, а иногда и селективности определения органических соединений, среди которых особое значение имеют биологически активные.

Несмотря на достаточно широкий круг материалов, используемый в качестве медиаторов, платиновые металлы и золото остаются основными электрокатализаторами. Каталитические свойства благородных металлов во многом определяются размерами и формой частиц металла, степенью дисперсности, природой носителя, способом их нанесения на поверхность электрода. Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые приобретают специфические свойства, отличные от свойств микрокристаллов. Часто бинарные системы являются более эффективными катализаторами, чем индивидуальные металлы. Улучшение электрокаталитических свойств благородных металлов и их бинарных систем в ряде случаев достигается в результате включения их осадков в полимерные пленки, нанесенные на поверхность электродов.

Представляют интерес как модификаторы и комплексные соединения металлов. В последнее время уделяют внимание электродам, модифицированным гексацианометаллатами (ГЦМ). Наиболее изученными являются гексацианоферраты металлов (ГЦФМ). Улучшение свойств ХМЭ с пленками из ГЦФМ достигается в результате изменения природы иона металла как во внутренней, так и внешней координационной сфере, а также включения дополнительного переходного или платинового металла в состав пленки из ГЦФМ. Особый интерес представляют электроды с такими пленками, на поверхности которых электрохимически генерируются оксидные центры металлов, например, гексацианорутенаты металлов (ГЦРМ). Среди большого разнообразия комплексов металлов с органическими лигандами выделяются металлофталоцианины (МРс). Такие макроциклические металлокомплексы, которые отличаются химической стойкостью и разнообразием редокс-переходов, катализируют большой круг электрохимических реакций.

Широкое практическое применение и биологическая важность различных кислород- и серосодержащих органических соединений определяет необходимость разработки новых эффективных способов их определения. Использование электрокаталитического отклика ХМЭ открывает возможность определения следовых количеств биологически активных веществ (БАВ). Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточно-инжекционного анализа (ПИА) позволяет значительно расширить аналитические возможности электрокаталитически модифицированных электродов. ХМЭ, имеющие высокую каталитическую активность, селективность и стабильность отклика, могут быть использованы при создании химических сенсоров, медиаторных биосенсоров или амперометрических детекторов в проточных методах анализа. Поэтому поиск новых ХМЭ с электрокаталитическими свойствами для вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования органических соединений в стационарных условиях и в потоке является актуальной задачей.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Казанского государственного университета по теме "Развитие теоретических и прикладных основ методов определения малых количеств биологически активных веществ" (№ государственной регистрации 0120107141), при частичной финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (проект № 95-0-9.5-88), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32389, 03-03-33116 и 08-03-00749) и совместной программы CRDF и Министерства образования и науки РФ "Фундаментальные исследования и высшее образование" (REC-007).

Цель работы: Поиск новых подходов к созданию химически модифицированных электродов с каталитическим откликом на основе графитовых материалов с включенными редокс-медиаторами и их использование для разработки высокочувствительных и селективных способов вольтамперометрического определения различных органических соединений в стационарных и проточных условиях.

Для достижения этой цели ставились следующие задачи:

➤ Разработать способы получения ХМЭ с каталитическими свойствами с использованием различных редокс-медиаторов (микро- и наночастиц благородных металлов, их биметаллических систем, оксидов, металлокомплексов или полимерных композитов на их основе, а также гексацианометаллатов и фталоцианиновых комплексов с $3d$ -переходными металлами) как модификаторов графитовых материалов.

➤ Установить особенности электроокисления кислород- и серосодержащих органических соединений на этих ХМЭ, сопоставить каталитическую активность различных редокс-медиаторов, выяснить факторы, влияющие на электрокатализ, найти условия проявления максимального каталитического эффекта.

➤ Определить влияние морфологии поверхности графитовых электродов, модифицированных платиновыми металлами и полимерными композитами на их основе, на каталитическую активность металла-модификатора.

➤ Разработать новые способы вольтамперометрического определения органических соединений на ХМЭ с высокими аналитическими, метрологическими и эксплуатационными показателями; выявить факторы, влияющие на величину аналитического сигнала, обосновать методологические подходы к снижению предела обнаружения и повышению селективности определения.

➤ Разработать способы проточно-инжекционного определения органических соединений на ХМЭ; определить электрохимические и гидродинамические характеристики аналитического сигнала в условиях ПИА; оценить устойчивость электрокаталитического отклика ХМЭ в потоке.

➤ Разработать рекомендации практического использования ХМЭ с каталитическими свойствами в анализе объектов окружающей среды, фармпрепаратов, пищевых продуктов и биологических жидкостей.

Научная новизна:

➤ Разработаны новые технологичные способы изготовления ХМЭ с каталитическими свойствами на основе электродов из стеклогуглерода (СУ), высокоориентированного пирографита (ВОПГ) или угольно-пастового электрода (УПЭ) с осажденными или включенными осадками платиновых металлов и золота, их соединениями или композитами, а также цианидными и фталоцианиновыми комплексами переходных металлов.

➤ Предложены пути повышения каталитической активности редокс-медиаторов, следующие из сопоставления электроокисления органических соединений с различными кислород- и серосодержащими функциональными группами на модифицированных электродах с каталитическими свойствами.

➤ Установлен рост каталитической активности палладия при окислении щавелевой кислоты по мере уменьшения размера частиц металла. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведена оценка распределения по размеру частиц металла-катализатора на различных подложках. Доказано, что больший каталитический эффект проявляется при формировании равномерной мелкодисперсной структуры наноразмерных частиц палладия на поверхности электрода.

➤ Определены факторы, влияющие на каталитические свойства электроосажденных на графитовых подложках металлов и биметаллов, установлены условия регистрации максимального каталитического эффекта. Выбраны ХМЭ с биметаллическими системами, обладающими большей каталитической активностью.

➤ Показана возможность повышения каталитической активности благородных металлов и биметаллов при их включении в полимерные пленки различной природы: поливинилпиридина (ПВП), нафiona (НФ) и полианилина (ПАН). Методом АСМ доказано образование высокодисперсных электролитических осадков или изолированных частиц палладия на электродах, покрытых поливинилпиридиновой или нафioновой пленками соответственно.

➤ Установлены особенности электроокисления органических соединений на ХМЭ на основе ГЦМ. На электрохимические свойства и каталитическую активность гексацианоферратов металлов влияет природа щелочного металла и рН фонового электролита. Гексацианорутенаты металлов не обладают ионообменными свойствами. Установлен рост каталитической активности и стабильности неорганических пленок при включении в гексацианометаллатную структуру платиновых металлов.

➤ Выявлено влияние природы и степени окисления центрального атома металлофталоцианинов, включенных в состав угольно-пастовых электродов, на электрохимическое поведение органических соединений, содержащих сульфгидрильную, тиокарбонильную, сульфидную или дисульфидную группу.

➤ Разработаны новые способы вольтамперометрического определения органических соединений с различными кислород- и серосодержащими функциональными группами на ХМЭ с включенными редокс-медиаторами. Использование принципов электрокатализа в основе отклика ХМЭ расширяет круг определяемых органических соединений и понижает предел обнаружения на один-два порядка, а в сочетании с промотирующими или ионообменными свойствами полимерных пленок – на два-четыре порядка. Использование полимерных композитов и биметаллических систем позволяет значительно повысить селективность определения БАВ, что в ряде случаев открывает возможность проведение многокомпонентного органического анализа. Установлена возможность использования ХМЭ при разработке химических сенсоров и медиаторного холинэстеразного биосенсора.

➤ Показана возможность амперометрического детектирования ряда органических соединений, в том числе проявляющих биологическую активность, по электрокаталитическому отклику ХМЭ в условия ПИА. Сочетание методологии ПИА с каталитическими свойствами ХМЭ позволяет повысить чувствительность, селективность, воспроизводимость и экспрессность определения.

Практическая значимость работы:

➤ Разработаны и сконструированы новые типы ХМЭ с включенными редокс-медиаторами, которые представляют интерес в качестве электродов-сенсоров или детекторов для вольтамперометрического определения ряда кислород- и серосодержащих органических соединений. Эти ХМЭ можно использовать при анализе объектов окружающей среды, фармпрепаратов, пищевых продуктов и биологических жидкостей.

➤ Разработаны высокочувствительные способы определения спиртов (этанола, пропанола, бутанола, гидрохинона), альдегидов (ацетальдегида, бензальдегида), тиокетонов (тиомочевина, тиацетамида, тиобензамида), тиоэфира (диэтилсульфида), органических кислот (муравьиной, щавелевой, гликолевой, салициловой, аскорбиновой и мочевой кислот), аминокислот (глицина, серина, цистеина, цистина и метионина), биогенных аминов (дофамина, адреналина и норадреналина), углеводов (сорбита, маннита, глюкозы, мальтозы, сахарозы), витаминов (В₁, В₂, В₆) и лекарственных веществ

(парацетамола, инсулина, тетрациклина и гентамицина) по электрокаталитическому отклику ХМЭ.

➤ Предложены способы определения аскорбиновой кислоты, водорастворимых витаминов группы В, адреналина, норадреналина, парацетамола, антибиотиков гентамицина и тетрациклина в фармпрепаратах, аскорбиновой кислоты в соках, этанола в алкогольных напитках, а также пестицидов в объектах окружающей среды в стационарных или ПИА-условиях.

➤ Разработан неферментативный способ определения глюкозы, а также способ определения глюкозы и инсулина при совместном присутствии. Предложен метод селективного вольтамперометрического определения дофамина, аскорбиновой кислоты и мочевой кислоты. Разработаны методы вольтамперометрического определения серосодержащих аминокислот (цистеина, цистина и метионина). Методики апробированы на модельных системах и реальных объектах. Показана перспективность использования этих электродов для диагностики различных заболеваний. Предложены способы определения субстратов и ингибиторов холинэстеразы в условиях ПИА с помощью медиаторного биосенсора.

На защиту выносятся:

➤ Новые подходы к созданию ХМЭ с каталитическими свойствами, способы объемного и поверхностного модифицирования графитовых электродов редокс-медиаторами различной природы, технология получения композитных электродов с лучшими каталитическими свойствами.

➤ Результаты изучения влияния морфологии поверхности графитовых электродов, модифицированных платиновыми металлами и полимерными композитами на их свойства ХМЭ, влияния размера частиц на каталитическую активность металла-модификатора.

➤ Результаты исследования электрохимического поведения кислород- и серосодержащих органических соединений на ХМЭ с каталитическими свойствами; обоснование выбора системы медиатор – субстрат и условия получения максимального каталитического эффекта.

➤ Новые способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в условиях ПИА органических соединений на разработанных ХМЭ; совокупность факторов, определяющих величину аналитического сигнала; аналитические и метрологические характеристики ХМЭ, данные об устойчивости и воспроизводимости электрокаталитического отклика, как в стационарных, так и в проточных условиях.

➤ Рекомендации по практическому использованию ХМЭ с каталитическими свойствами в анализе объектов окружающей среды, фармпрепаратов, пищевых продуктов и биологических жидкостей.

Апробация работы: Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: Международного конгресса по аналитической химии (Москва, 1997), 11-ой Международной конференции "Евросенсор XI" (Варшава, Польша, 1997), Международной конференции по аналитической химии "Евроанализ X"

(Швейцария, 1998), Всероссийской конференции "Экоаналитика" (Краснодар, 1998, 2000, С.-Петербург, 2003), Международной конференции по аналитической химии (Алматы, 1998), Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Москва, 1998, Казань, 2003, Москва, 2007), Международной конференции по современным электроаналитическим методам (Прага, 1999), Всероссийской конференции "Электрохимические методы анализа – ЭМА" (Москва, 1999, Уфа, 2004, 2008), Европейской конференции по электроанализу "ESEAC-2000" (Бонн, Германия, 2000, Краков, Польша, 2002), Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 1999, 2001), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 2002), Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии" (Краснодар, 2002, 2005), Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России" (Клязьма, 2004, Краснодар, 2007), Всероссийской научной конференции "Электроаналитика-2005" (Екатеринбург, 2005), 8-ого Международного Фрумкинского симпозиума "Кинетика электродных процессов" (Москва, 2005), Международного конгресса по аналитической химии "ICAS-2006" (Москва, 2006), Международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2006), Второго Международного форума "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2008), Итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2000 и 2007).

Публикации: Основные материалы диссертации опубликованы в **90** работах, включая **30** статей и **60** тезисов докладов, в том числе, **28** статей в журналах, рекомендованных ВАК (общее число публикаций автора – 220, из них 86 статей, 2 обзора, 2 авторских свидетельства, 5 методических пособий).

Личное участие автора состоит в теоретическом обосновании проблемы, постановке и решении основных задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке, интерпретации и систематизации полученных экспериментальных результатов. Все включенные в диссертацию результаты выполнены лично автором либо при его непосредственном участии. Опубликованные работы написаны в соавторстве с научным консультантом профессором Будниковым Г.К. Изучение состояния поверхности различных ХМЭ методом АСМ было проведено совместно с исследовательской группой профессора Бухараева А.А., в организации проточно-инжекционного анализа оказал содействие Фицев И.М., в обсуждении результатов по использованию ХМЭ для амперометрического детектирования в биохимических реакциях принимала участие профессор Медянцева Э.П. В выполнении экспериментальной работы принимали участие дипломники и аспиранты, у которых автор являлся научным руководителем.

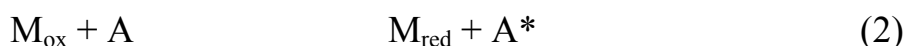
Структура и объем диссертации: Диссертация изложена на 350 страницах, содержит 92 рисунка, 96 таблиц и список литературы из 520 наименований. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка используемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Вольтамперометрия на электродах с каталитическим откликом в органическом анализе

Установлена каталитическая активность благородных металлов, композитов на их основе, а также ГЦМ и МРс, включенных в ХМЭ, при окислении ряда органических соединений, в том числе биологически активных.

Механизм электроокисления можно представить известной схемой: медиатор M_{red} вступает в обратимую электрохимическую реакцию с образованием частиц M_{ox} , которые вступают в химическую реакцию с аналитом А, регенерируя медиатор M_{red} и образуя продукты реакции Р:



Регенерация частиц медиатора позволяет отнести этот процесс к каталитическому. Экспериментально каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления медиатора в присутствии субстрата по сравнению с током, регистрируемым в его отсутствие, а иногда и в уменьшении потенциала окисления субстрата. Выбор пары редокс-медиатор/субстрат, в первую очередь, определяется природой модификатора, способом изготовления ХМЭ, условиями регистрации аналитического сигнала.

1. Графитовые электроды, модифицированные благородными металлами или композитами на их основе

1.1. Факторы, определяющие электрохимический отклик

Получение металлических осадков на поверхности графитовых электродов

Для благородных металлов характерна специфическая адсорбция на их поверхности ионов водорода и гидроксид-ионов, которые разряжаются в определенной области потенциалов. На анодной ветви вольтамперограммы (рис. 1) в "водородной" области потенциалов наблюдаются обратимые пики, соответствующие окислению слабо и прочно связанного водорода. В "кислородной" области потенциалов наблюдается максимум тока, где происходит разряд адсорбированных гидроксид-ионов, который сопровождается переносом заряда на металл (МОН) и образованием поверхностного оксида (MO_x).

В области потенциалов, предшествующей выделению кислорода, возможно и прямое окисление металлов при потенциалах, соответствующих значениям стандартных редокс-потенциалов.

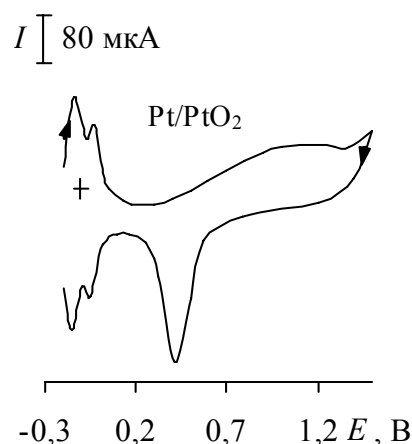


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма, полученная на Pt-СУ на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 .

Платина окисляется до степени окисления +2 и +4, палладий – до +2, родий, и золото – до +3, иридий – до +3 и +4, а рутений и осмий образуют оксиды в различных степенях окисления – +3, +4, +6.

Осаждение металлов проводили методом потенциодинамического или потенциостатического электролиза на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 .

Электрохимические свойства осадков металлов зависят от кислотности среды. На электродах Pt-CU, Pd-CU, Rh-CU и Ir-CU лучшие вольтамперные характеристики регистрируются в кислой среде, на электродах Ru-CU и Os-CU наоборот четко выраженные пики наблюдаются в щелочных растворах. Electrodes, модифицированные частицами золота, можно применять в кислых, нейтральных и щелочных электролитах.

Условия электроосаждения металлов влияют на форму и размер кристаллита. С целью уменьшения размера металлических частиц варьировали условия потенциостатического электроосаждения палладия на графитовую подложку: концентрацию исходных растворов (C), время электролиза (t_e).

Из рис. 2-а видно, что по мере уменьшения времени электролиза высота анодной волны и катодного пика уменьшается, что указывает на уменьшение размера и количества кристаллитов палладия. Это предположение подтверждается полученными АСМ изображениями (рис. 2 б, в) поверхности УПЭ с электроосажденными частицами палладия в течение 15 (б) и 60 (в) с. При $t_e = 5-15$ с на поверхности электрода формируются частицы металла с размером от 100 до 400 нм (рис. 2 б). С увеличением времени электролиза от 15 до 60 с на поверхности образуются конгломераты с размерами до 1500 нм (рис. 2 в).

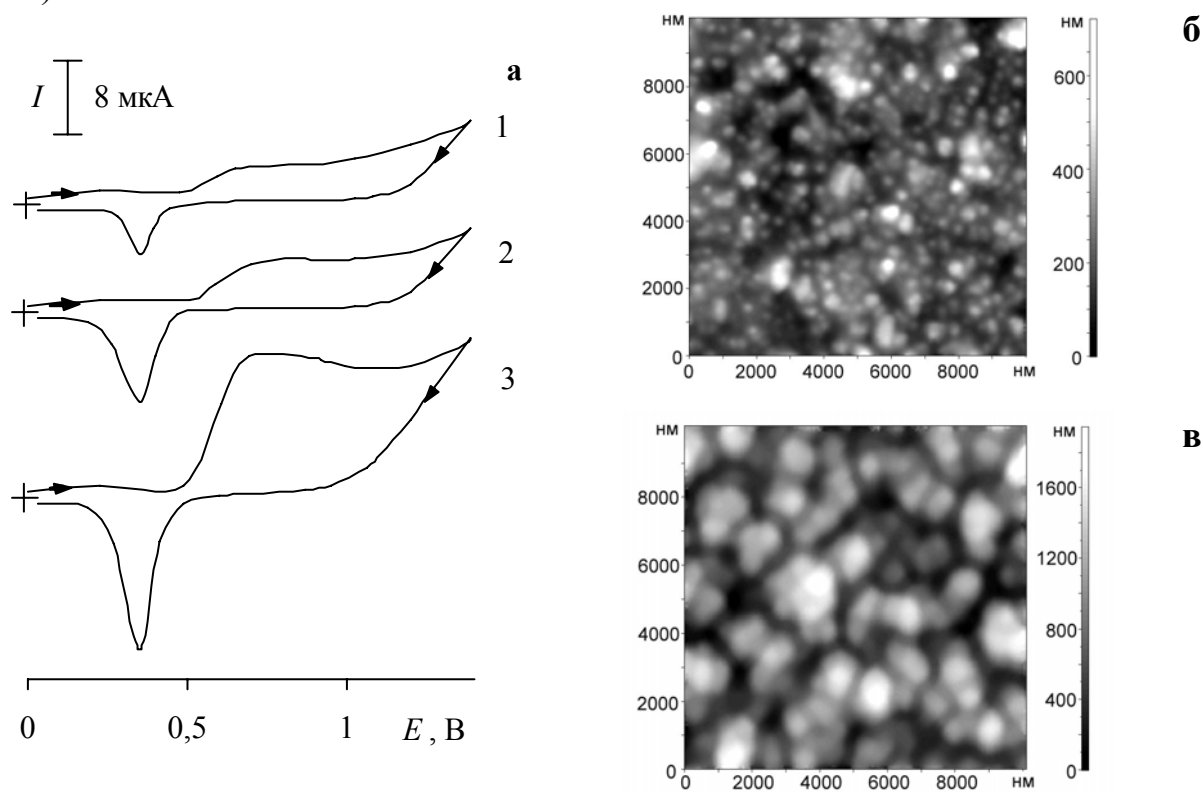


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (а) и АСМ изображения поверхности (б, в) УПЭ с электроосажденным палладием в течение 15 (1а, б), 30 (2а), 60 (3а, в) с из 5×10^{-3} М раствора PdCl_2 на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 .

Была изучена зависимость максимума тока при E 0.65 В при окислении электроосажденного на графитовом электроде палладия от концентрации хлорида палладия в растворе осаждения металла. Установлено, что с уменьшением концентрации PdCl_2 от 5×10^{-3} до 1×10^{-4} М величина тока уменьшается. Судя по АСМ изображениям поверхности ХМЭ (рис. 3), это связано с уменьшением размера кристаллитов палладия от 150-200 до 50-60 нм по диаметру и от 80 до 20 нм по высоте.

Сравнение циклических вольтамперограмм, полученных на ХМЭ с осадками родия, платины и золота показало, что зависимость предельного тока окисления медиатора от времени электролиза, такая же, как и в случае палладия. Вероятно, для этих металлов также характерно образование наноструктурных частиц металлов.

ХМЭ с включенными биметаллами получали электрохимически как и электроды с нанесенными благородными металлами. Изготовление ХМЭ на основе оксида рутения (IV) проводили путем включения оксида металла в состав угольной пасты, состоящей из угольного порошка и связующего вещества (вазелинового масла или парафина).

Для улучшения каталитической активности благородных металлов проводили их осаждение на полимерные пленки, которые, как известно, способствуют увеличению дисперсности металлов. В качестве полимерной матрицы использовали ПВП, НФ и ПАН.

Получение композитных полимерных пленок на поверхности СУ

Композитные полимерные пленки получали в две стадии: сначала поверхность графитового электрода покрывали полимерной пленкой, на которую затем электрохимически осаждали металл. ПВП и НФ относятся к ионообменным полимерам, ПАН является электропроводящим полимером. ПВП-пленку получали методом потенциостатического электролиза в растворе полимера, НФ-пленку – методом капельного испарения раствора полимера, а полианилиновую пленку – методом электрополимеризации в растворе мономера. Для каждого полимерного композита установлены условия потенциодинамического или потенциостатического осаждения металла.

Ионообменные свойства НФ также использовали для закрепления медиатора в полимерной пленке в форме ионов металлов, например, Rh^{3+} , Ru^{3+} или в форме металлокомплексов, например, $[\text{Rh}(\text{bipy})_3]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{3+}$.

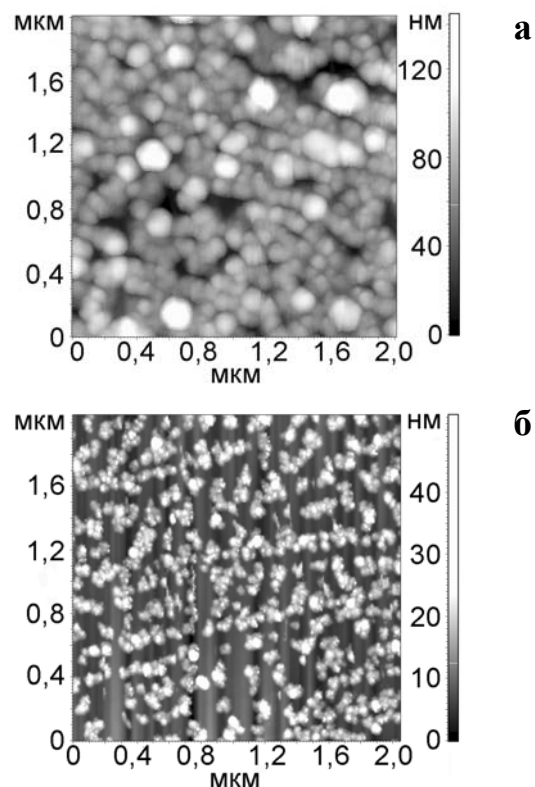


Рис. 3. АСМ изображения поверхности ВОПГ с электроосажденным в течение 5 с палладием из раствора 5×10^{-3} М (а) и 1×10^{-4} М (б) PdCl_2 .

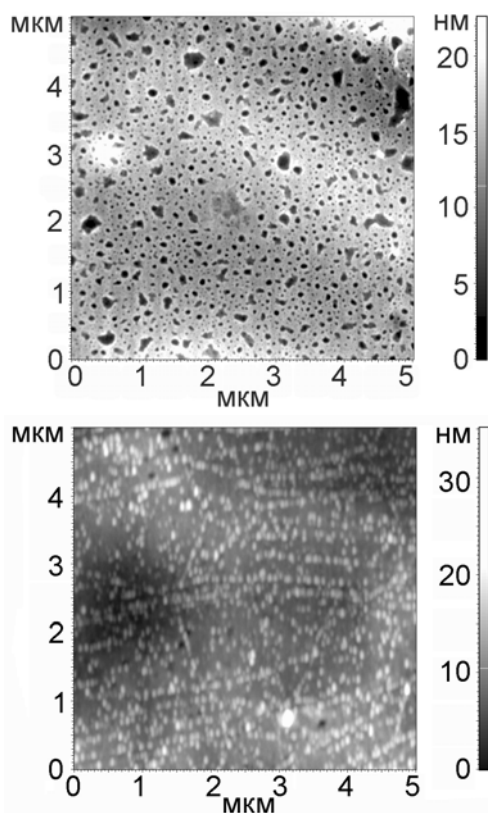


Рис. 4. АСМ изображения поверхности электродов ПВП-ВОПГ (а) и Pd-ПВП-ВОПГ (б); палладий электроосаждали из раствора 1×10^{-4} М PdCl_2 в течение 10 с.

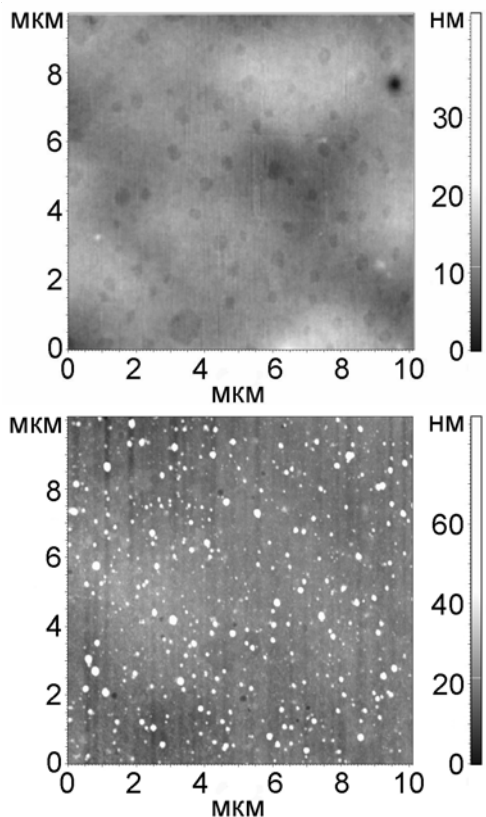


Рис. 5. АСМ изображения поверхности электродов НФ-ВОПГ (а) и Pd-НФ-ВОПГ (б); палладий электроосаждали из раствора 1×10^{-4} М PdCl_2 в течение 10 с.

а

На примере ХМЭ с осадком палладия изучено влияние полимерной матрицы на вольтамперные характеристики и морфологию поверхности электрода.

б

При электроосаждении палладия на электроде, покрытом ПВП пленкой, формируются равномерно распределенные частицы металла одинакового размера. По сравнению с графитовой подложкой на полимерной пленке формируются частицы меньших размеров, особенно в случае пленки, полученной после сшивки ПВП бифункциональным реагентом 1,4-дибромбутаном.

а

Как видно из рис. 4 а, после сшивки на полимерной пленке, которая до сшивки имела ровную поверхность, образуются поры размером от 20 нм. При осаждении палладия на ХМЭ с пленкой ПВП образуются металлические частицы с диаметром от 10 до 80 нм и высотой 3-5 нм (рис. 4 б). При этом установлено увеличение удельной поверхности осадка от 40 до $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

б

Для электрода, покрытого НФ-пленкой (рис. 5 а), характерна ровная поверхность с равномерно распределенными пятнами примерно одинаковой величины. Эти пятна, вероятно, связаны с наличием водных кластеров в полимерной матрице. При электроосаждении металла на пленке из НФ формируются изолированные частицы палладия меньших размеров (рис. 5 б), чем на графитовой подложке, при этом увеличивается доля частиц с диаметром 50 нм и высотой 20 нм.

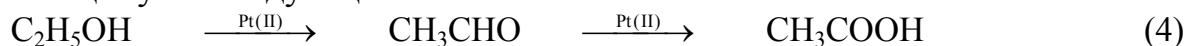
На пленочных электродах, происходит образование осадка палладия с меньшими размерами частиц, чем на графитовой подложке.

1.2. Каталитический отклик электродов, модифицированных благородными металлами или композитами на их основе

Сопоставлены электрокаталитические свойства платиновых металлов и их соединений, включенных в полимерные пленки, при электроокислении ряда органических соединений.

На графитовом электроде *этанол и ацетальдегид* не окисляются в рассматриваемой области потенциалов. При окислении этих соединений на ХМЭ каталитическая активность металла проявляется только на электроде, модифицированном кристаллитами платины. При этом на анодной ветви вольтамперограммы регистрируются два пика, высота которых зависит от концентрации субстрата (рис. 6). Высота этих пиков значительно превосходит высоту волны окисления модификатора.

Многократное увеличение тока окисления модификатора и уменьшение потенциала окисления этанола позволяет отнести электрохимическую реакцию к каталитическому процессу, протекающему по следующей схеме:



На катодной ветви наблюдается аномальный рост анодного тока после пика восстановления металла. Этот эффект, вероятно, связан с окислением спирта на электрогенерированных частицах металлического катализатора.

Включение кристаллитов в полимерные пленки способствует повышению каталитической активности металлов. В качестве полимерной матрицы использовали ПВП, НФ и ПАН. Увеличение каталитических свойств платины получили только при включении электроосажденных частиц металла в пленку из ПВП (табл. 1), что, вероятно, связано с увеличением дисперсности осадка металла.

Аналогичная картина наблюдается при электроокислении ацетальдегида. В этом случае каталитическая активность проявляется только на электроде Pt-CU. Включение платины в пленку из ПВП также приводит к увеличению её каталитических свойств в этой электрохимической реакции (табл. 1).

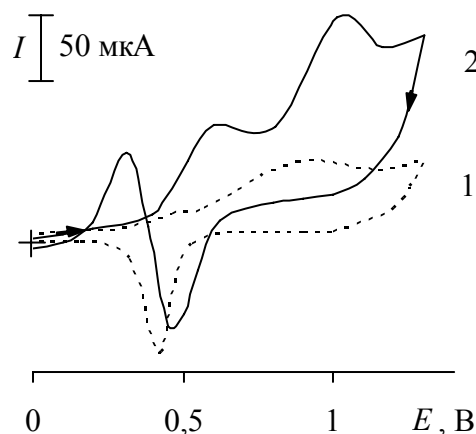


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt-CU в отсутствие (1) и присутствии (2) этанола ($C=5 \times 10^{-2}$ M) (2) на фоне 0.1 M H_2SO_4 .

Таблица 1. Вольтамперные характеристики окисления органических соединений на ХМЭ на фоне 0.1 M H_2SO_4 .*

Модификатор	$E_{\text{п}}(\text{S}), \text{В}$	$E_{\text{кат}}, \text{В}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Этанол ($C=1 \times 10^{-2}$ M)			
Pt	—	0.63	7.7
Pt-ПВП	—	0.62	116
Ацетальдегид ($C=1 \times 10^{-2}$ M)			
Pt	—	0.51	4.0
Pt-ПВП	—	0.66	9.4
Гидрохинон ($C=5 \times 10^{-3}$ M)			
Rh	0.65	0.46	2.9
Rh-ПВП		0.46	5.0
Rh-ПАН		0.74	2.5
Rh-НФ		0.46	4.6

*Характеристики даны для первого пика

На примере электроокисления этанола удалось проследить влияние на электрокатализ не только природы металла, но и химической формы его существования на поверхности электрода.

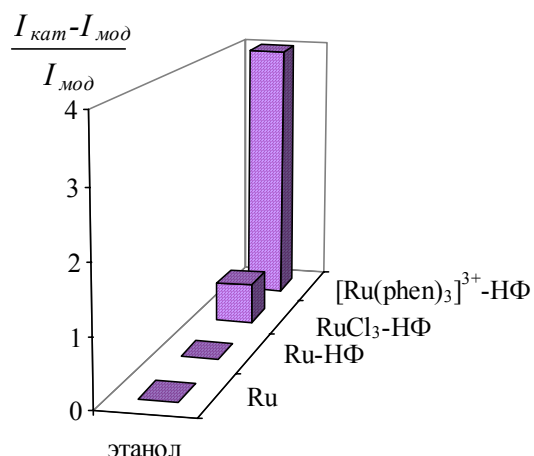


Рис. 7. Зависимость каталитического эффекта от природы медиатора

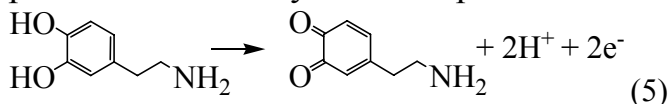
При окислении этанола на ХМЭ с кристаллитами Ru, осажденных на СУ или НФ-СУ в кислой среде, форма вольт-амперограммы не меняется. На СУ, модифицированном пленкой НФ с включенными соединениями рутения (RuCl₃, [Ru(phen)₃]³⁺), происходит электрокаталитическое окисление этанола. Большой каталитический эффект регистрируется на ХМЭ с НФ-пленкой, содержащей фенантролиновый комплекс рутения(III) (рис. 7). В качестве медиатора в этом случае выступает редокс-пара [Ru(phen)₃]^{3+/2+}.

При окислении *гидрохинона* большой каталитический эффект был установлен на электродах, содержащих частицы родия (табл.1). Это связано с близостью редокс-потенциалов медиатора и субстрата. Использование полимерного композита способствует увеличению каталитической активности металла. Однако ожидаемого каталитического эффекта на электропроводящей ПАН-пленке получить не удалось, так как электроосаждение родия проводили в области дедопирования ПАН. На ХМЭ с включенным комплексом [Rh(bipy)₃]³⁺ регистрировали большой прирост тока, но медиатор быстро вымывался с поверхности электрода.

Таблица 2. Вольтамперные характеристики электроокисления дофамина на ХМЭ на фоне 0.1 М Н₂SO₄.

Модификатор	$E_{\text{п}}(\text{S}),$ В	$E_{\text{кат}},$ В	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Дофамин ($C=5\times10^{-3}$ М)			
Rh	0.70	0.64	5.9
Pt		0.57	11.0
Au		0.50	21.4
Pd _{нано}		0.55	28.6
Pd _{нано} -НФ		0.55	67.3
Pd _{нано} -ПАН		0.55	42.9
Rh-НФ		0.57	20.0
Au-НФ		0.50	30.5
Адреналин ($C=5\times10^{-3}$ М)			
Pt	0.90	0.55	28.8
Rh		0.60	6.2
Au		1.00	7.9
Rh-НФ		0.55	30.0
Au-НФ		1.00	13.7

Дофамин (ДА) и адреналин (АД) окисляются на твердых электродах в водных средах необратимо при E_p 0.70 и 0.90 В соответственно. Схему электроокисления катехоламина, например, ДА, представляют следующим образом:



Электрокаталитическое окисление ДА наблюдается на ХМЭ с осадками платины, родия и золота, что связано с близостью редокс-потенциалов медиатора и субстрата. При этом проявляется катализ и по току, и потенциалу (табл. 2). Аналогичное электрохимическое поведение характерно и для АД. Большой эффект в этом случае проявляется на ХМЭ с осадком платины.

Установлено, что размер частиц палладия влияет на электроокисление ДА. При окислении ДА на ХМЭ с микрочастицами палладия каталитическая активность металла практически не проявляется. Предельный ток волны при E 0.75 В складывается из тока окисления медиатора и субстрата на графитовом электроде (рис. 8 б, кривая 2). Однако, на СУ с наноструктурными частицами палладия происходит резкое увеличение тока окисления медиатора при $E_{\text{п}}$ 0.30 В (рис.8 а, кривая 2), что указывает на проявление каталитических свойств наночастиц металла в этой электрохимической реакции.

Среди композитных полимерных электродов большую каталитическую активность проявляют металлы, включенные в НФ-пленку (табл. 2). В этом случае проявляются катионообменные свойства полимера по отношению к протонированной форме ДА, образующейся в кислой среде. Медиаторные свойства ПАН проявились только в случае электрода Pd-ПАН-СУ.

Муравьиная (МуК) и щавелевая кислоты (ЩК) электрохимически неактивны в рассматриваемых условиях, а **аскорбиновая кислота (АК)** необратимо окисляется на графитовых электродах при $E_{\text{п}}$ 0.70 В.

Электрокаталитическое окисление кислот было установлено на электродах с осадками платины, палладия и золота. Максимальный каталитический эффект среди металлов был получен для МуК на электроде с осадком платины, для ЩК – с кристаллитами золота, а для АК – с наноструктурными частицами палладия и золота. Среди композитных электродов лучшие электрокаталитические характеристики наблюдали на ХМЭ на основе пленки из ПВП. Использование в качестве полимерной матрицы ПАН позволило улучшить каталитические свойства металлов при окислении АК и ЩК (табл. 3). На вольтамперограммах окисления этих соединений на ХМЭ на катодной ветви наблюдаются пики, высота которых зависит от концентрации кислоты, и контролируются адсорбцией или кинетикой химической реакции.

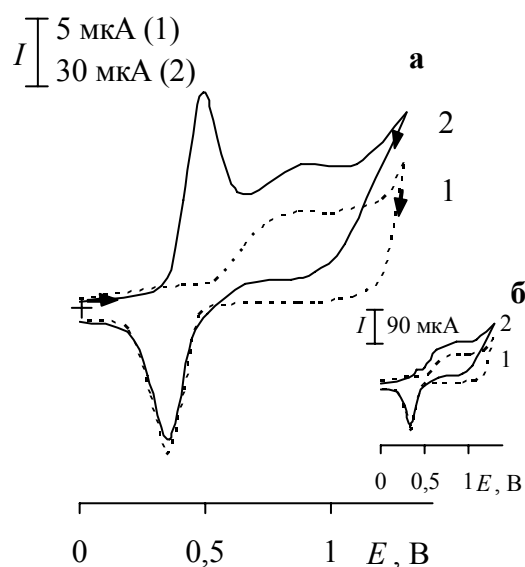


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ с осажденным Pd при $t_3 = 5$ (а), 180 (б) с, в отсутствие (1) и присутствии (2) 5×10^{-3} М дофамина в 0.1 М H_2SO_4 .

Таблица 3. Вольтамперные характеристики электроокисления органических кислот на ХМЭ на фоне 0.1 М H_2SO_4 .

Мрдификатор	$E_{\text{п}}(\text{S})$, В	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Муравьиная кислота ($C = 1 \times 10^{-2}$ М)			
Pt	—	0.50	10.4
Pt-ПВП		0.63	20.0
Щавелевая кислота ($C = 5 \times 10^{-3}$ М)			
Au	—	0.85	20.6
Pd		0.65	4.3
Pd _{нано}		0.75	6.0
Pd _{нано} -ПВП		1.30	22.5
Pd _{нано} -НФ		0.70	6.0
Pd-ПАН		0.72	6.0
Аскорбиновая кислота ($C = 5 \times 10^{-3}$ М)			
Pd _{нано}	0.70	0.35	17.5
Au _{нано}		0.35	38.4
Pd-ПВП		0.32	11.0
Pd-ПАН		0.35	13.0
Au-ПАН		0.42	16.6

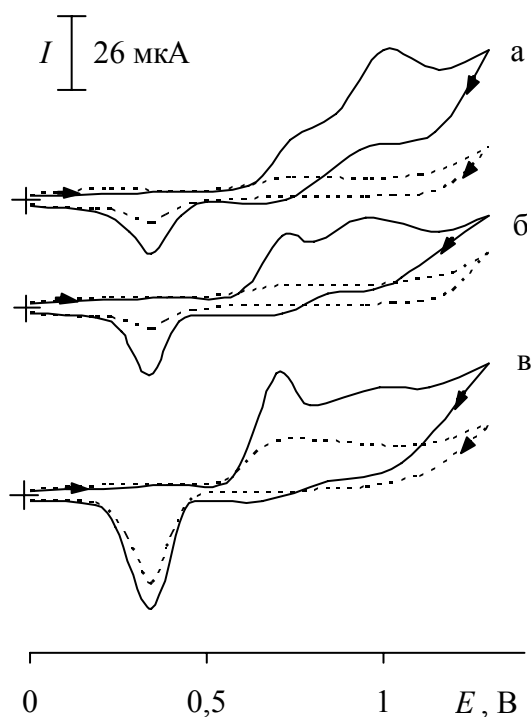


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы окисления 5×10^{-3} М щавелевой кислоты, полученные на СУ с электроосажденным палладием в течение 15 (а), 30 (б), 60 (в) с на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 .

тока — с большей каталитической активностью наноструктурных частиц металла. На рис. 10 представлена зависимость каталитического эффекта, наблюдаемого при E 0.75 В от времени электролиза. Достаточно резкое увеличение каталитического эффекта наблюдается при $t_3 < 20$ с. Большой каталитический эффект регистрируется при формировании на поверхности графитового электрода мелкодисперсной структуры осадка палладия с размером частиц в нанометровом диапазоне (рис. 3).

Рис. 10. Зависимость каталитического эффекта при окислении 5×10^{-3} М щавелевой кислоты на электроде Pd-CU от времени электролиза на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 .

При электроокислении ЦК на электроде Pd-CU на анодной ветви вольтамперограммы появляются два пика, при $E_{\text{п}}$ 0.75 В и 0.90 В (рис. 9). Электрохимический процесс при потенциалах первого пика осложнен адсорбцией ($\Delta I_{\text{г}}/\Delta I_{\text{гв}} = 0.65$), а при потенциалах второго — скоростью химической реакции ($\Delta I_{\text{г}}/\Delta I_{\text{гв}} = 0.35$). То есть, сначала окислению подвергаются адсорбированные на металле молекулы ЦК, а затем происходит гетерогенное окисление кислоты электрогенерированными оксо- и гидроксо-частицами Pd (II):

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{Pd(II)}} \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ \quad (6)$$

С уменьшением размера частиц металла величина каталитического тока окисления ЦК по первой ступени уменьшается, а по второй — увеличивается (рис. 9). Очевидно, что уменьшение адсорбционного тока связано с меньшим количеством электроосажденных частиц палладия на электроде, а увеличение кинетического

На вольтамперограммах окисления ЦК, полученных на композитных электродах Pd-НФ-СУ и Pd-ПВП-СУ адсорбционный ток также уменьшается, а кинетический ток увеличивается. При этом по сравнению с электродом Pd-CU на композитных полимерных электродах получен больший каталитический эффект (рис. 11), что связано с повышением активности палладия в результате формирования на пленке мелкодисперсного осадка металла с наноразмерными частицами (рис. 4, 5).

Итак, уменьшение размера частиц металла особенно при их включении в полимерную пленку приводит к росту их каталитической активности (рис. 11).

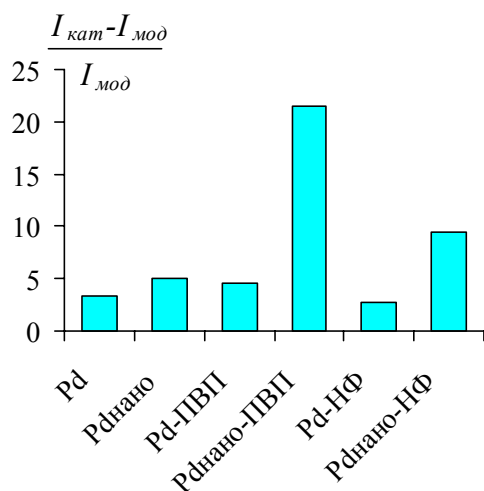


Рис. 11. Зависимость каталитического эффекта от природы медиатора при окислении щавелевой кислоты.

Селективность отклика композитного электрода определяется природой металла-катализатора. Платина обладает универсальными каталитическими свойствами и проявляет каталитическую активность при окислении всех рассматриваемых субстратов. Палладий проявляет наибольшую каталитическую активность по отношению к органическим кислотам (муравьиной, щавелевой и аскорбиновой кислотам), родий и его соединения – при окислении гидрохинона и его производных. Этанол окисляется на электроде с осадком платины (рис. 12 а).

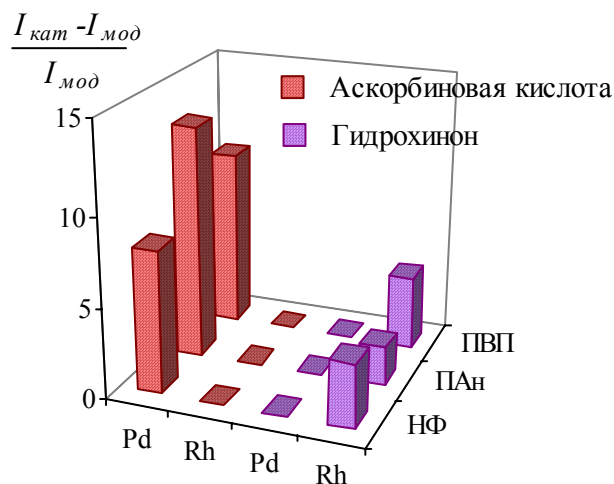
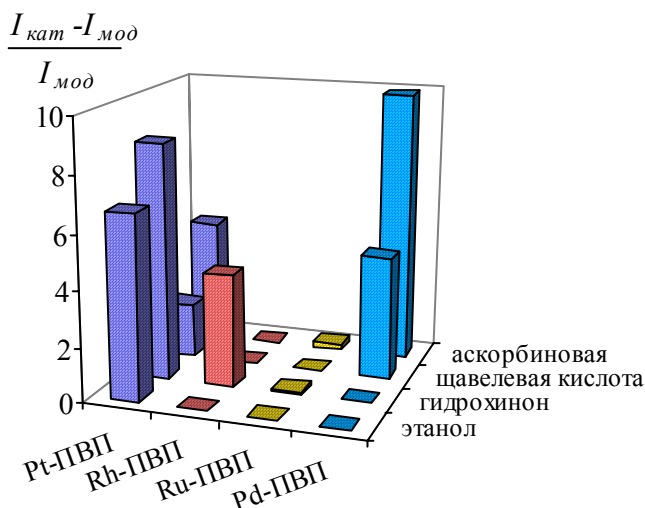


Рис. 12. Зависимость каталитического эффекта от природы металла и полимерной пленки.

Каталитические свойства платиновых металлов зависят и от природы полимерной матрицы. Например, каталитические свойства частиц палладия по отношению к аскорбиновой кислоте увеличиваются в ряду: НФ<ПВП<ПАН, а активность частиц родия при окислении гидрохинона – в ряду: ПАН<НФ<ПВП (рис. 12 б). Наряду с ростом эффективности электрокатализа наблюдается повышение стабильности отклика композитного пленочного электрода.

Были сопоставлены электрокаталитические свойства благородных металлов и их бинарных систем, в том числе включенных в полимерную пленку,

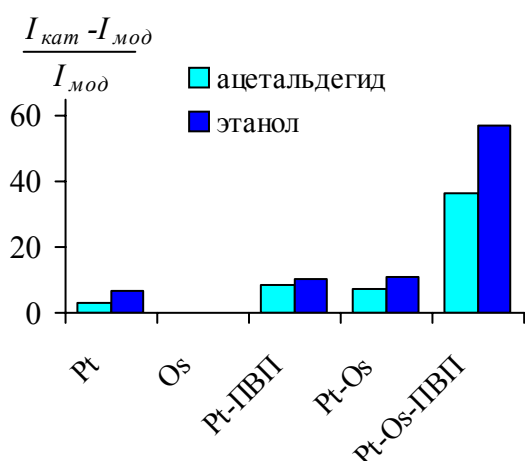
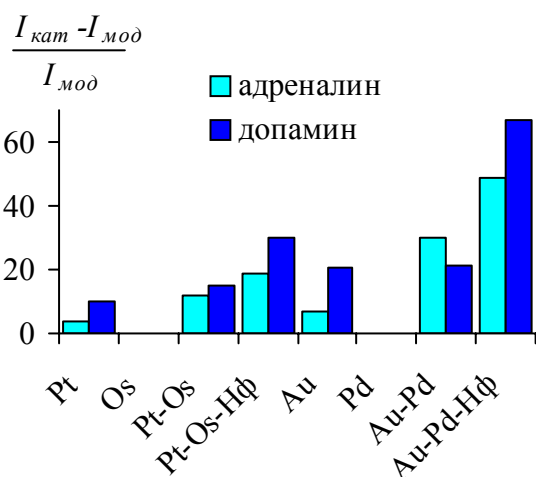
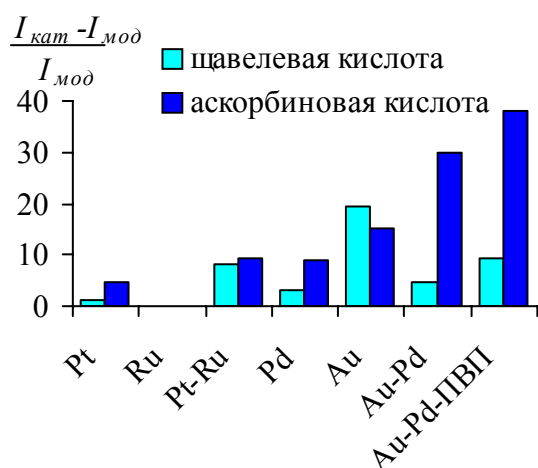


Рис. 13. Зависимость каталитического эффекта от природы медиаторной системы для аскорбиновой и щавелевой кислот (а), дофамина и адреналина (б), этанола и ацетальдегида (в); фон 0.1 М H_2SO_4 .

при окислении рассматриваемых органических соединений в кислой среде. Установили, что в зависимости от природы этих соединений бинарные системы обладают большей или меньшей активностью по сравнению с индивидуальными металлами (рис. 13). Так, для ЦК максимальный каталитический эффект наблюдается на электроде Au-CY, использование биметаллических систем на основе золота не способствовало повышению каталитической активности этого металла. С другой стороны, регистрируемый каталитический эффект на электроде Pt-Ru-CY по сравнению с электродами Pt-CY и Ru-CY растет. Для других органических соединений также наблюдали повышение каталитической активности при переходе от осадков металлов к бинарным системам. Например, большой каталитический эффект при окислении АК наблюдается на электроде Au-Pd-CY, для ДА и АД – на электроде Au-Pd-CY и Pt-Os-CY, а для этанола и ацетальдегида – на электроде Pt-Os-CY (рис. 13).

Включение бинарных систем благородных металлов, как и индивидуальных металлов, в полимерные пленки, часто приводит к увеличению их каталитической активности. Наибольший рост каталитического эффекта установлен при окислении АК на электроде Au-Pd-PVP-CY, при окислении этанола и ацетальдегида на электроде Pt-Os-PVP-CY. Для ДА и АД лучшие результаты получены на электроде Au-Pd-NF-CY (рис. 13).

1.3. Аналитическое применение электродов, модифицированных благородными металлами или композитами на их основе

Определения органических соединений

Полученные результаты использованы при разработке способов вольтамперометрического определения органических соединений на электродах, модифицированных благородными металлами, биметаллами или композитами на их основе. Использование каталитического отклика таких ХМЭ по сравнению с немодифицированными электродами позволяет уменьшить перенапряжение окисления органических соединений, а также расширить диапазон определяемых концентраций и повысить чувствительность их определения (табл. 4).

Таблица 4. Аналитические характеристики определения органических соединений на ХМЭ на фоне 0.1 М H₂SO₄

Определяемое вещество	Электрод	Интервал концентраций, моль/л	C _{min} , моль/л
Щавелевая Кислота	Pd-CY	$5 \times 10^{-4} \div 5 \times 10^{-2}$	2.5×10^{-4}
	Pd _{нано} -CY	$1 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-2}$	7.0×10^{-6}
	Pd-ПВП-CY	$5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$	2.2×10^{-6}
Аскорбиновая кислота	CY	$5 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-2}$	2.0×10^{-4}
	Pd-ПВП-CY	$1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2}$	8.0×10^{-7}
	Pd-ПАН-CY	$1 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-2}$	1.0×10^{-8}
	Au-Pd-CY	$1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2}$	6.0×10^{-7}
	Au-Pd-ПВП-CY	$1 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-2}$	7.5×10^{-8}
Гидрохинон	Rh-CY	$1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	5.0×10^{-6}
	Rh-ПВП-CY	$1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2}$	6.5×10^{-7}
Дофамин	Au-CY	$5 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-2}$	2.0×10^{-7}
	Au-Pd-CY	$1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-2}$	6.0×10^{-8}
	Au-Pd-НФ-CY	$1 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-2}$	5.0×10^{-9}
Этанол	Pt-CY	$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	3.0×10^{-5}
	Pt-ПВП-CY	$5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$	3.5×10^{-6}
	Pt-Os-CY	$1 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-2}$	8.2×10^{-6}
	Pt-Os-ПВП-CY	$5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$	2.0×10^{-6}
Ацетальдегид	Pt-CY	$5 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-2}$	3.0×10^{-4}
	Pt-Os-CY	$5 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-2}$	2.5×10^{-5}
	Pt-Os-ПВП-CY	$5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$	2.0×10^{-6}

Из табл. 4 видно, что уменьшение размера частиц металла до нанометрового диапазона приводит к понижению предела обнаружения, например, при определении ЩК на ХМЭ на основе микро- и наночастиц палладия. Осаждение металла в полимерную пленку способствует повышению чувствительности на один – два, а в сочетании с промотирующими или ионообменными свойствами полимерных пленок – на два-четыре порядка по сравнению с немодифицированным электродом.

Улучшение аналитических характеристик наблюдается и при включении металлов в бинарную систему. Кроме того, для композитных электродов наблюдается увеличение стабильности каталитического отклика.

Разработанные способы предложены для вольтамперометрического определения органических соединений в различных объектах.

Анализ фармпрепаратов

Электрокаталитический отклик ХМЭ на основе композитных пленок был использован при анализе фармпрепаратов. Предложены способы определения аскорбиновой кислоты, адреналина, норадреналина и дофамина. Определение АК проводили на электродах Pd-ПВП-СУ, адреналина, норадреналина и дофамина - на Rh-ПВП-СУ. Предварительно было установлено отсутствие влияния на результаты определения АК и катехоламинов различных компонентов, присутствующих в фармпрепаратах. Результаты определения этих соединений в различных фармпрепаратах приведены в табл. 5, 6.

Таблица 5. Результаты определения аскорбиновой кислоты в фармпрепаратах методом вольтамперометрии на СУ, модифицированном ПВП-пленкой с электроосажденными частицами Pd; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$.

Фармпрепараты (в таблетках и драже)	Аттестованное значение, г	Найдено, г	S_r	$t_{\text{расч}}$
1. Аскорбиновая кислота с глюкозой	0.100	0.096 ± 0.005	0.05	1.96
2. Гексавит	0.030	0.028 ± 0.002	0.06	2.45
3. Аскорутин	0.250	0.245 ± 0.007	0.03	1.75
4. Каринат	0.010	0.011 ± 0.001	0.05	2.45
5 Долматин С	0.050	0.052 ± 0.003	0.06	1.63
6. Мумивит	0.030	0.029 ± 0.001	0.05	2.45

Таблица 6. Результаты вольтамперометрического определения катехоламинов в фармпрепаратах на СУ, модифицированном ПВП-пленкой с частицами Rh; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$.

Фармпрепарат (в ампулах)	Аттестованное значение, %	Найдено, %	S_r	$t_{\text{расч}}$
1. Адреналин гидрохлорид	0.10	0.11 ± 0.01	0.05	2.45
2. Норадреналин гидротартрат	0.20	0.19 ± 0.01	0.05	2.45
3. Дофамин гидрохлорид	0.50	0.49 ± 0.02	0.04	1.23

Анализ пищевых продуктов

Для вольтамперометрического определения АК в соках и фруктах использовали электрод Au-Pd-ПВП-СУ. Результаты определения АК приведены в табл. 7,8. Полученные результаты сопоставлены с аттестованными значениями или с результатами контрольного метода.

Таблица 7. Результаты определения аскорбиновой кислоты в соках методом вольтамперометрии на Au-Pd-ПВП-СУ; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$.

Апельсиновые соки	Аттестованное значение, г/100мл	Найдено, г/100мл	S_r	$t_{\text{расч}}$
Tropicana	0.018	0.019 ± 0.001	0.06	2.45
Тонус	0.020	0.019 ± 0.001	0.05	2.44
Nico	0.025	0.026 ± 0.001	0.05	1.88
Любимый	0.020	0.019 ± 0.001	0.05	2.50

Таблица 8. Результаты определения аскорбиновой кислоты в фруктах методом вольтамперометрии на Au-Pd-ПВП-СУ; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$, $F_{\text{табл}} = 5.05$.

Объекты исследования		Вольтамперометрия		Потенциометрия		$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$
		Найдено, г	S_r	Найдено, г	S_r		
Апельсины	Абхазские	8.0 ± 0.2	0.03	7.8 ± 0.2	0.03	1.0	1.09
	Египетские	11.0 ± 0.5	0.05	10.5 ± 0.4	0.04	1.6	1.35
	Марокканские	13.0 ± 0.6	0.04	12.6 ± 0.4	0.03	1.8	1.66
Мандарины	Абхазские	6.0 ± 0.2	0.03	5.8 ± 0.2	0.03	1.0	0.69
	Марокканские	9.0 ± 0.6	0.06	8.6 ± 0.4	0.05	1.4	0.83

Анализ биологических жидкостей

Дофамин, аскорбиновая и мочева́я кислоты (МК) – вещества, которые играют важную роль в организме человека. В настоящее время актуальной задачей электроаналитической химии является нахождение чувствительного и селективного способа определения этих соединений в биологических жидкостях при совместном присутствии. Поэтому были выбраны ХМЭ, позволяющие проводить избирательное определения ДА, АК и МК.

В кислой среде при окислении ДА и АК на ХМЭ проявляется избирательное каталитическое действие платиновых металлов: палладий катализирует окисление АК, родий – ДА. Для совместного определения этих двух соединений можно использовать биметаллические катализаторы Pd-Rh и Au-Pd. На этих электродах окисляется как АК, так и ДА. Разность потенциалов пиков окисления ДА и АК составляет 200-250 мВ.

Для анализа биологических объектов следует давать предпочтение электродам-сенсорам, которые дают каталитический отклик при физиологических значениях pH. Установлено, что в нейтральной среде каталитическую активность проявляют осадки Au, Ru, Os и бинарные системы Au-Ru, Au-Os.

В нейтральной среде при окислении АК и МК на ХМЭ с осадком Au-Ru разность потенциалов пиков окисления БАВ составляет 350 мВ, а при окислении ДА и МК на ХМЭ с Au-Os – 250 мВ.

При совместном присутствии этих соединений на анодной ветви вольтамперограммы регистрируются два отдельных пика. В качестве примера на рис.14 приведена вольтамперограмма окисления ДА и АК на электроде Au-Os-CU.

Для одновременного определения ДА, АК и МК при совместном присутствии использовали дифференциальную вольтамперометрию, обладающую более высокой разрешающей способностью. На дифференциальной вольтамперограмме, полученной на электроде Au-Ru-CU в растворе, содержащем эти БАВ, наблюдается четкое разделение трех пиков окисления АК, ДА и МК при E_n 0.10, 0.30 и 0.50 В соответственно (рис.15). Линейная зависимость каталитического тока от концентрации аналитов наблюдается в интервале $5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7}$ М.

Разработанные способы могут быть использованы для определения ДА, АК и МК в биологических жидкостях для клинической диагностики таких заболеваний как болезнь Паркинсона, шизофрения, подагра и другие.

Следует отметить, что в моче здорового человека МК содержится в интервале концентраций (0.3-0.5) мМ, ДА – (0.1-0.8) мкМ, АК обнаруживается в том случае, если только произойдет перенасыщение организма витамином С.

В крови здорового человека АК содержится в интервале концентраций (30-90) мкМ, МК – (0.1-0.4) мМ, а ДА содержится около 0.8 нМ, то есть содержание ДА находится ниже его предела обнаружения предлагаемым способом.

Для селективного и чувствительного определения ДА в присутствии АК и МК можно использовать ХМЭ на основе НФ-пленки с кристаллитами золота. При физиологическом значении рН ДА находится в катионной форме, а АК, МК – в анионной. Поэтому анионы кислот отталкиваются от катионообменной пленки и не мешают определению ДА.

ХМЭ на основе Au-Ru использовали для определения этих БАВ при анализе мочи и плазмы крови.

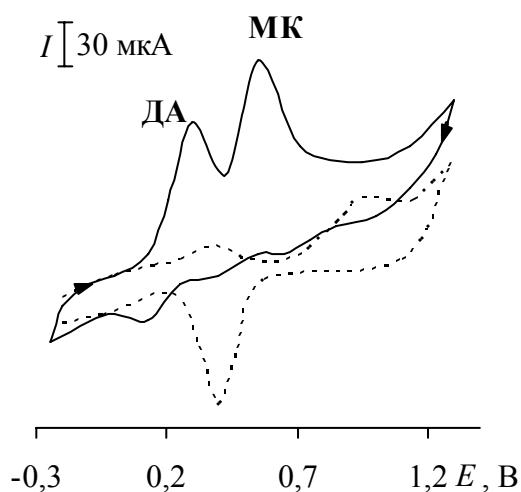


Рис. 14. Циклическая вольтамперограмма, полученная на Au-Os-CU в растворе, содержащем ДА и МК ($C = 5 \times 10^{-3}$ М) на фоне фосфатного буфера рН 6.9, пунктирная линия – фоновая кривая.

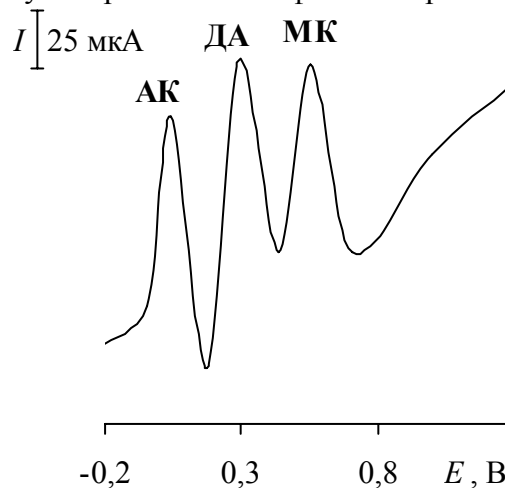


Рис. 15. Дифференциальная вольтамперограмма, полученная на Au-Ru-CU в растворе, содержащем АК, ДА и МК ($C = 5 \times 10^{-4}$ М) на фоне фосфатного буфера рН 6.9.

Рассмотрено взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ в интервалах концентраций, характерных для биологических жидкостей (плазмы крови и мочи). Результаты определения БАВ в модельных системах, демонстрирующие отсутствие взаимного влияния ДА, АК и МК в определяемом интервале концентраций для каждого соединения приведены в табл.9.

Таблица 9. Результаты определения аскорбиновой, мочевой кислот и дофамина на ХМЭ на основе биметалла Au-Ru в модельной системе; n = 6, P = 0.95.

Мешающего соединения	Содержание, М	Определяемое соединение	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	S_r
Состав модельный системы как в моче					
Мочевая Кислота	5×10^{-4}	Дофамин	0.50 0.100	0.49 ± 0.01 0.095 ± 0.003	0.02 0.03
Дофамин	1×10^{-6}	Мочевая Кислота	500 300	510 ± 5 310 ± 6	0.01 0.02
Состав модельный системы как в плазме крови					
Мочевая Кислота	5×10^{-4}	Аскорбиновая Кислота	60.0 40.0	60 ± 1 40 ± 1	0.02 0.03
Аскорбиновая Кислота	5×10^{-4}	Мочевая Кислота	200 100	194 ± 2 101 ± 2	0.01 0.02

Результаты определения ДА, МК и АК в биологических жидкостях представлены в табл. 10. Содержание аналитов находили по градуировочным графикам, используя метод добавок. Установлено, что полученные значения находятся в пределах нормы для здорового человека.

Таблица 10. Результаты определения дофамина, мочевой и аскорбиновой кислот на ХМЭ на основе бинарной системы Au-Ru в моче и плазме крови; n = 6, P = 0.95.

Объект анализа	Определяемое соединение	C, М (для здорового человека)	Найдено, М	S_r
Моча	Дофамин	$(1-8) \times 10^{-7}$	$(7.5 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	0.05
	Мочевая кислота	$(3-5) \times 10^{-4}$	$(5.00 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	0.01
Плазма крови	Аскорбиновая кислота	$(3-9) \times 10^{-5}$	$(4.15 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	0.02
	Мочевая кислота	$(1-4) \times 10^{-4}$	$(1.93 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	0.03

Присутствующие в моче и плазме крови другие электрофильные соединения либо окисляются в другой области потенциалов, либо содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты и поэтому не мешают их определению.

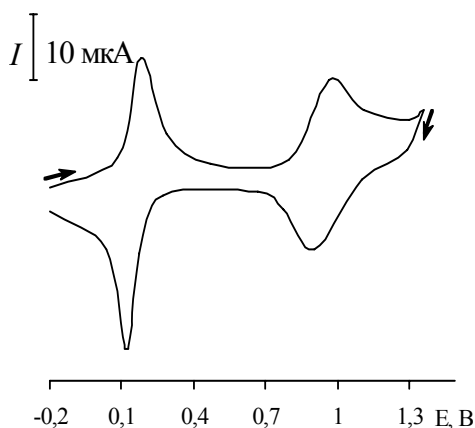
2. Графитовые электроды, модифицированные гексацианометаллатами

ГЦМ - это класс полиядерных неорганических соединений с общей формулой – $M^A_a[M^B(CN)_6]_b \cdot xH_2O$, где M^A и M^B ионы переходных металлов с различными формальными степенями окисления, и относящиеся к внешней и внутренней координационной сфере соответственно.

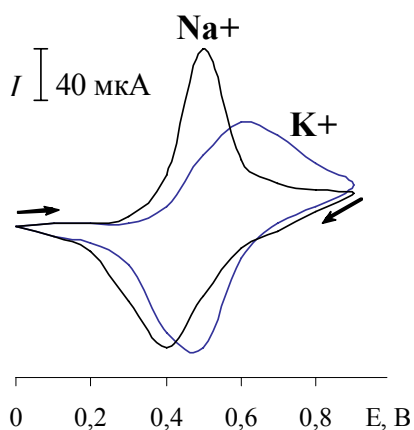
Пленки гексацианометаллатов – типичный пример электроактивных полимеров. Интерес к ГЦФМ как модификаторам электродов вызван их доступностью и эффективными каталитическими свойствами.

2.1. Факторы, определяющие электрохимический отклик

Определены условия получения ХМЭ на основе ГЦМ. Осаждение на СУ пленок ГЦФМ и ГЦРМ проводили методом потенциодинамического электролиза. Электрохимические свойства ГЦФМ определяются, главным образом, природой переходного металла во внешней сфере цианокомплекса.



а На циклической вольтамперограмме, полученной на электроде, покрытом пленкой ГЦФ Fe, регистрируются две пары анодно-катодных пиков (рис. 16-а). Пик при E 0.20 В обычно относят к окислению комплексного иона железа (II), то есть к редокс-паре $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, а пик при E 1.00 В связан с окислением внешнесферного иона железа и относится к редокс-паре Fe^{3+}/Fe^{2+} . Смена внешнесферного иона железа на другой переходный металл приводит к изменению потенциала и высоты пиков (рис. 16-б), а иногда и к изменению формы вольтамперограммы. При этом в электрохимической реакции ГЦФМ участвуют цианидные комплексы железа:



б иногда и к изменению формы вольтамперограммы. При этом в электрохимической реакции ГЦФМ участвуют цианидные комплексы железа:



В случае ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni после многократного сканирования потенциала в щелочной среде на вольтамперной кривой происходит формирование одной четко выраженной пары анодно-катодных пиков, причем в области потенциалов, характерной для металлического никеля. Вероятно, в щелочной среде электроактивными становятся гидроксо-частицы никеля(II):



Особый интерес представляют

электроды с такими пленками, на поверхности которых электрохимически генерируются оксидные центры металлов. Получаемые таким образом ХМЭ

обладают свойствами гексацианометаллатов и оксидов металлов. Такими свойствами обладают ГЦР Ru, ГЦФ Ru и ГЦФ Os.

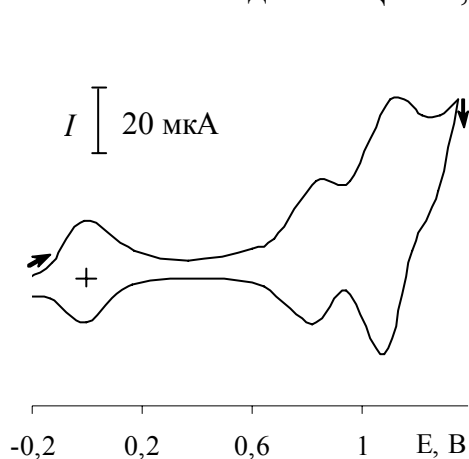


Рис. 17. Циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с ГЦР Ru на фоне 0.01 М H_2SO_4 .

На вольтамперной кривой, регистрируемой на электроде с пленкой из ГЦР Ru, в области потенциалов от -0.2 до 1.5 В, наблюдаются три хорошо выраженных анодно-катодных пиков (рис. 17). Электрохимические реакции при потенциале 0.05 В обычно относят к редокс-паре Ru(III/II) , а пики при потенциалах 0.80 В и 1.05 В - к окислению частиц Ru(III) и Ru(IV) , связанных с оксо- и цианогруппами. Отличие в электрохимических характеристиках ГЦР Ru по сравнению с другими ГЦФМ состоит в том, что рутений может окисляться до более высоких степеней окисления, чем +3 с образованием оксо-рутениевых частиц.

Электрохимические свойства ГЦФМ, обладающих ионообменными свойствами, зависят от природы катиона фонового электролита. Установлено, что для пленок ГЦФ Fe, ГЦФ Ni и ГЦФ Cu наиболее выраженные пики наблюдаются в растворе калиевых солей, а для ГЦФ Со – в растворе натриевых солей. Для пленок ГЦФ Ru, ГЦР Ru и ГЦР Os характерно отсутствие влияния катиона фонового электролита.

Вольтамперные характеристики ГЦФМ зависят от pH раствора. С ростом pH высота пиков уменьшается, так как ГЦФМ разрушаются с образованием соответствующих гидроксидов. Electrodes с пленкой ГЦФ Fe можно использовать только в кислой среде, ГЦФ Cu – в кислой и нейтральной средах, а ГЦФ Со и ГЦФ Ni – в широкой области pH. Вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с ГЦМ палладия (II), осмия (III) и рутения (III), имеют воспроизводимую форму только в кислой среде.

При непрерывном использовании электродов с пленками ГЦФ переходных металлов электрохимический отклик сохраняет стабильность только в течение ~3.0 часов. Включение платинового металла в состав кристаллической структуры индивидуальной ГЦФ-пленки позволяет повысить её стабильность. Например, если модифицированный ГЦФ-пленкой электрод выдерживать, а затем хранить в растворе соли хлорида рутения (III), то устойчивость отклика электрода сохраняется в течение рабочего дня (8 часов) и более.

Близкая структура многих гексацианоферратов металлов создает основу для синтеза смешанных гексацианоферратов с двумя ионами металлов во внешней сфере.

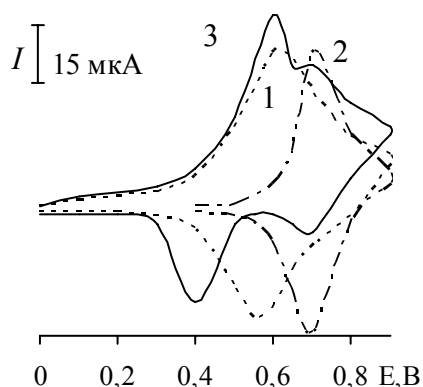


Рис. 18. Циклические вольтамперограммы осаждения ГЦФ Co (1), ГЦФ Cu (2) и ГЦФ Co-Cu (3) на фоне 0.1 M K_2SO_4 .

При изучении влияния природы катиона фонового электролита на электрохимические свойства смешанного ГЦФМ, установлено, что лучшие характеристики получены при электрохимическом синтезе металлокомплекса ГЦФ Co-Cu и ГЦФ Ni-Pd на поверхности СУ и регистрации вольтамперограмм на ХМЭ в растворах калиевых солей (рис. 18). По сравнению с индивидуальными ГЦФМ смешанные ГЦФМ обладают лучшими электрохимическими и электрокаталитическими свойствами. Кроме того, такие пленки обладают более высокой химической и электрохимической стабильностью. Стабильность отклика ХМЭ сохраняется в течение рабочего дня (8 часов).

В отличие от ГЦФМ, пленки из ГЦР Ru являются более устойчивыми, электроды на их основе можно использовать в течение нескольких месяцев. Повышение стабильности пленки наблюдается в результате перекрестного связывания частиц гексацианометаллатов ионами платинового металла. Включение ионов рутения в пленку препятствует её растворению из-за образования оксо-мостиков рутения (Ru-O) в пленке ГЦМ.

2.2. Каталитический отклик электродов, модифицированных гексацианометаллатами

Исследовано электрохимическое поведение ряда органических соединений на ХМЭ с пленками ГЦМ. Выбор пары редокс-медиатор/субстрат определяется природой металлов, входящих в состав металлокомплекса, и условиями регистрации аналитического сигнала.

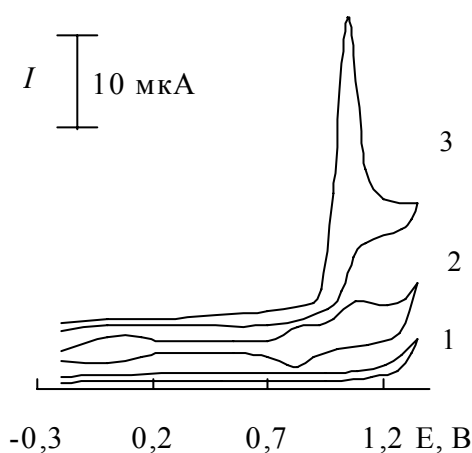


Рис. 19. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ (1) и на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru (2,3) в отсутствие (2) и в присутствии (1,3) этанола на фоне 0.1M H_2SO_4

Алифатические спирты и альдегиды не окисляются на немодифицированном СУ в рассматриваемой области потенциалов. На ХМЭ с пленкой ГЦФ Fe окисление этанола также не происходит, а на вольтамперограмме окисления этанола на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru наблюдается увеличение тока пика при E_p 1.05 В (рис.19, кривая 3), в этой же области потенциалов на фоновой кривой (рис.19, кривая 2), наблюдается максимум тока, характерный для перехода $-Ru(IV)O \rightarrow -Ru(VI)O$. Многократный прирост тока и уменьшение перенапряжения окисления этанола позволяет отнести электрохимический процесс к каталитическому. На ХМЭ с пленкой ГЦФ Ru также регистрируется прирост тока в той же области потенциалов, что и на пленке ГЦР Ru, но меньший по величине (табл. 11).

Таблица 11. Вольтамперные характеристики электроокисления органических соединений ($C=1 \times 10^{-2}$ М) на ХМЭ на основе ГЦМ на фоне $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Субстрат	Медиатор	$E_{\text{кат}}, \text{ В}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Этанол	ГЦФ Fe	0	0
	ГЦФ Ru	1.10	5.3
	ГЦР Ru	1.05	7.3
Пропанол	ГЦР Ru	1.05	9.3
Бутанол		1.05	12.4
Ацетальдегид		1.05	27.6
Бензальдегид		1.05	14.5
Салициловая кислота		1.05	13.0
Гликолевая кислота		1.05	10.5

Муравьиная и уксусная кислота на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru не окисляются. Не обнаружен каталитический эффект и при окислении **щавелевой кислоты**. Однако, некоторые карбоновые кислоты такие, как салициловая и гликолевая, окисляются на этом ХМЭ и со значительным уменьшением перенапряжения (табл. 11). По сравнению с электродом Pd-ПВП-СУ на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru регистрируется больший прирост тока, но при более высоких потенциалах. Среди **аминокислот** выявлены каталитические эффекты при окислении глицина, серина и цистеина на ХМЭ с пленками ГЦФМ.

Таблица 12. Вольтамперные характеристики окисления 1×10^{-3} М цистеина на ХМЭ с ГЦФМ.

Медиатор ГЦФМ	Фон $C=0.1 \text{ M}$	$E_{\text{кат}}, \text{ В}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
ГЦФ Fe	HCl	1.05	2.7
ГЦФ Co	Na_2SO_4	0.44	2.3
ГЦФ Cu	K_2SO_4	0.80	7.2
ГЦФ Co-Cu	K_2SO_4	0.70	14.3
ГЦФ Ni	KOH	0.40 0.60	70 1.2
ГЦФ Pd	HCl	0.65	6.1
ГЦФ Ni-Pd	KOH	0.40 0.60	132 2.4

0.1 M раствора K_2SO_4 . Электрокаталитическое окисление цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni с большим эффектом наблюдается в щелочной среде. При этом в кислой и нейтральной средах окисление цистеина наблюдается при потенциалах редокс-пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, а в щелочной среде – при потенциалах редокс-пары $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$.

С увеличением алкильного заместителя в молекуле спирта каталитический эффект возрастает (табл.11), но каталитические свойства ГЦМ проявляются только при высоких концентрациях субстратов, с уменьшением их концентрации величина каталитического тока и отношение $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ резко падает.

Установлено, что ацетальдегид и бензальдегид, также окисляются на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru по медиаторному механизму. Каталитический эффект и в этом случае проявляется в многократном увеличении тока окисления медиатора при $E 1.05 \text{ В}$ (табл. 11).

Электрокаталитическое окисление цистеина до цистина происходит на всех рассматриваемых ХМЭ с пленками ГЦФМ (табл. 12). Величина каталитического эффекта зависит от природы медиатора, а также от природы фонового электролита и pH раствора. Каталитическая активность ГЦФ Fe и ГЦФ Pd проявляется только в кислой среде, ГЦФ Co и ГЦМ Cu – в кислой и в нейтральной средах, причем на ХМЭ с пленкой ГЦФ Co больший каталитический эффект фиксируется на фоне 0.1 M раствора Na_2SO_4 , а на ХМЭ с пленкой ГЦФ Cu – на фоне

Как и предполагалось, использование смешанных ГЦФ пленок приводит к увеличению каталитической активности этих электродов по отношению к исследуемым соединениям, что позволяет изменить чувствительность его определения. Кроме того, использование ХМЭ с такими пленками позволяет повысить стабильность каталитического отклика электродов в различных средах. При окислении цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦФ Co-Cu регистрируется 2-х и 6-кратное увеличение каталитического эффекта по отношению к индивидуальному ГЦФ Cu и ГЦФ Co соответственно (табл.12).

Способность ГЦР Ru и ГЦФ Ru к электрохимическому генерированию нескольких каталитических центров расширяет круг катализируемых реакций.

Таблица 13. Вольтамперные характеристики электроокисления 1×10^{-3} М БАВ на СУ и ХМЭ с пленкой ГЦР Ru на фоне 0.01 М H_2SO_4 .

Субстрат (S)	C, М	$E(S)$, В	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Цистеин	1×10^{-3}	0.90	0.80 1.10	10 5.0
Цистин		1.25	1.10	2.6
Метионин		1.50	1.00	2.3
Тиамин (B_1)	1×10^{-3}	1.23	1.00	4.5
Рибофлавин(B_2)		-0.1	1.10	1.6
Пиридоксин(B_6)		1.25	0.90	6.7
Парацетамол	1×10^{-2}	0.90	0.80	5.3
Гентамицин		1.40	0.80	4.0
Тетрациклин		—	1.05	7.0
Инсулин	1×10^{-4}	—	1.10	10.0

потенциалов (E 1.10 В) при окислении цистина служит подтверждением сделанного предположения (табл. 13). При электроокислении метионина максимум каталитического тока регистрируется при E_p 1.00 В. В этом случае в роли катализатора, вероятнее всего, выступают оксо-частицы Ru(IV).

Оценено влияние химической формы существования медиатора на его каталитическую активность при окислении серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных разными соединениями рутения. Установлено, что на ХМЭ с осадком рутения происходит каталитическое окисление цистеина и метионина в области образования RuO_2 (E_p 0.60 В) в щелочном электролите. Каталитические свойства диоксида рутения, включенного в состав УПЭ, проявляются при окислении цистеина, цистина и метионина в широком интервале pH. При окислении цистеина и метионина на этом ХМЭ в роли катализатора выступают оксо- и гидроксо-частицы Ru(IV), а при окислении цистина – Ru(VI). С ростом pH каталитический эффект увеличивается, максимальная его величина получена на фоне 0.1 М раствора NaOH. Но эффективность катализатора выражалась больше в уменьшении

Так, на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru проявляется каталитическая активность при окислении всех серосодержащих аминокислот (табл. 13). При окислении цистеина на фоне 0.01 М H_2SO_4 на вольтамперограмме наблюдаются два пика при E 0.80 и 1.10 В. Высота этих пиков линейно зависит от концентрации цистеина. Первый пик проявляется в области окисления модификатора с участием редокс-пары $-\text{Ru(IV)O}/-\text{Ru(III)}$ и соответствует окислению цистеина до цистина, а второй пик соответствует окислению цистина. Регистрируемый аналогичный прирост тока в этой же области

перенапряжения, чем в росте тока. Многократное увеличение прироста тока окисления медиатора и значительное уменьшение потенциала наблюдается при окислении серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе ГЦР Ru и ГЦФ Ru. Но электрокатализ окисления аминокислот проявляется только в кислой среде, например, на фоне 0.01 М H_2SO_4 . Увеличение pH приводит к ухудшению формы пиков, уменьшению и даже исчезновению пиков.

Итак, для цистеина в кислой среде лучшим модификатором является ГЦР Ru. При окислении аминокислоты в нейтральной среде, то есть при pH физиологических растворов, лучшие каталитические свойства установлены для смешанной пленки ГЦФ Co-Cu. В щелочных растворах катализ по потенциалу и по току регистрируется на ХМЭ с пленками ГЦФ Ni и ГЦФ Ni-Pd (рис.20).

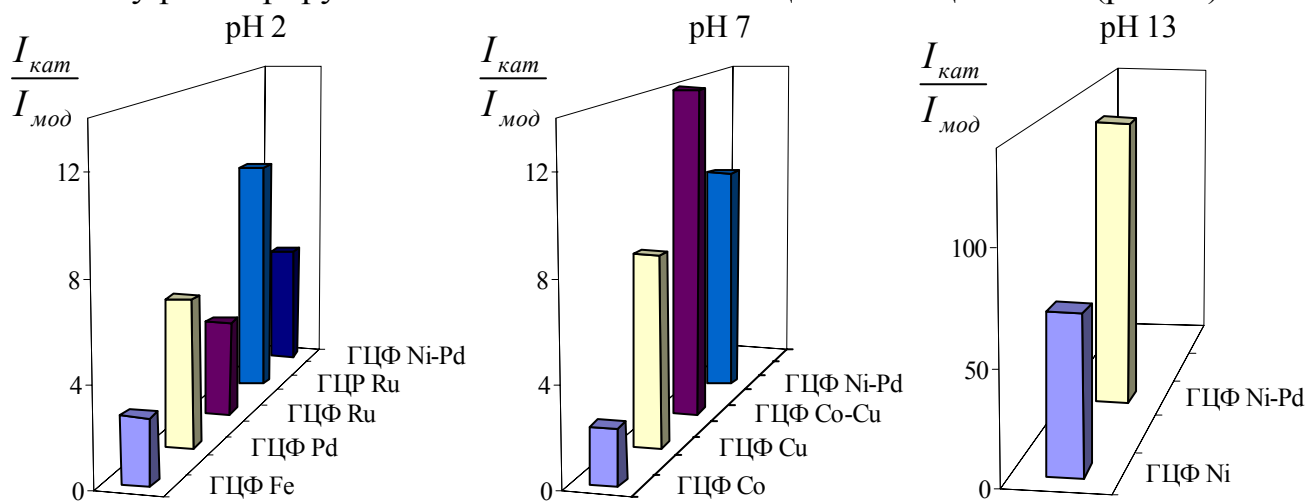


Рис. 20. Зависимость каталитического эффекта при электроокислении цистеина на ХМЭ от природы модификатора и pH раствора.

Полученные экспериментальные результаты хорошо коррелируют с рассчитанными значениями констант скоростей гетерогенных электрохимических реакций и условных констант Михаэлиса-Ментен.

Установлено, что на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru, происходит электрокаталитическое окисление **витаминов B_1 , B_2 и B_6** . Эти витамины окисляются на немодифицированном электроде при разных потенциалах (табл.13). Электроокисление этих БАВ на ХМЭ происходит при $E > 0.80$ В, при потенциалах окисления модификатора с участием редокс-пары Ru(III) / Ru(IV). Величина тока пика окисления витаминов B_1 и B_6 на ХМЭ многократно превышает значение тока пика окисления модификатора и линейно зависит от концентрации субстрата. Все эти факты указывают на каталитическую активность электрогенерируемых на ХМЭ частиц Ru(IV) по отношению к витаминам B_1 , B_2 и B_6 (табл. 13).

Каталитическая активность металлокомплекса ГЦР Ru установлена и при окислении некоторых **лекарственных соединений**: парацетамола, гентамицина, тетрациклина и инсулина. В роли катализатора выступают оксо-частицы Ru(IV) или Ru(VI). Катализ по потенциалу проявляется в уменьшении потенциала окисления субстратов. Катализ по току проявляется в 4–10-кратном увеличении тока пиков окисления субстрата по отношению к току окисления модификатора (табл.13).

Глюкоза, которая по-прежнему остается важным объектом анализа, электрохимически инертна на графитовых электродах. Поиск катализаторов ее окисления необходим для создания неферментативного сенсора на глюкозу.

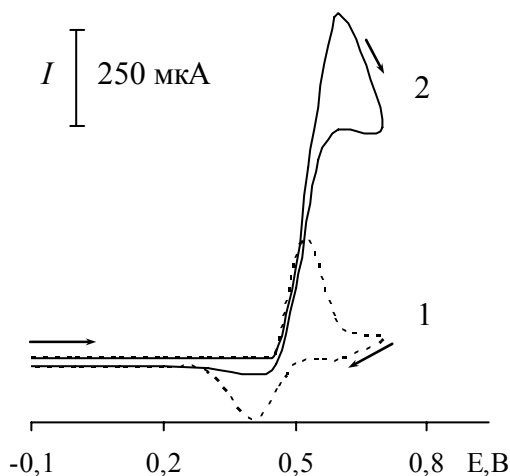


Рис. 21. Циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni в отсутствие (1) и в присутствии (2) $1 \cdot 10^{-2}$ М глюкозы на фоне 0.1 М NaOH.



Таблица 14. Вольтамперные характеристики электроокисления $1 \cdot 10^{-2}$ М углеводов на ХМЭ на основе ГЦМ в 0.1 М КОН

Субстрат	E_s , В	ГЦМ	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Глюкоза	—	ГЦФ Ni	0.55	2.5
Глюкоза	—	ГЦФ Ni-Pd	0.55	5.0
Сорбит	—		0.55	5.2
Маннит	1.40		0.55	4.6
Мальтоза	1.40		0.55	2.8
Сахароза	—		0.55	2.5

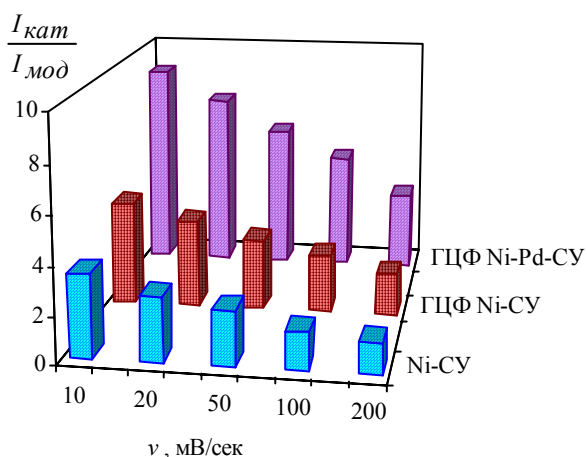


Рис. 22. Зависимость каталитического эффекта при окислении глюкозы ($C=1 \cdot 10^{-2}$ М) на ХМЭ от скорости наложения потенциала на фоне 0.1 М КОН.

Среди ХМЭ на основе ГЦФМ электроокисление глюкозы происходит только на СУ, покрытом пленкой ГЦФ Ni в сильно щелочной среде. Глюкоза окисляется до глюконовой кислоты при потенциалах окисления модификатора со значительным ростом тока по отношению к току окисления модификатора (рис. 21). Электродный процесс включает образование каталитически активных оксо- и гидроксо-частиц Ni(III), которые окисляют глюкозу:

При окислении глюкозы на ХМЭ наблюдается катализ и по току и по потенциалу (табл. 14). Использование смешанных ГЦФМ приводит к увеличению каталитической активности ХМЭ. При окислении глюкозы на смешанной пленке ГЦФ Ni-Pd наблюдается 2-кратное увеличение каталитического эффекта по сравнению с ГЦФ Ni.

Сопоставление каталитической активности ГЦМ с электроосажденными на СУ кристаллитами никеля (рис. 22) приводит к выводу о том, что большей каталитической активностью обладают оксо- и гидроксо-частицы никеля, полученные из ГЦМ-пленки, чем из металлического осадка. Причем при уменьшении скорости наложения потенциала каталитический эффект растет.

По отношению к сорбиту, манниту, мальтозе и сахарозе оксо- и гидроксо-частицы никеля, сгенерированные на поверхности ХМЭ, также проявляют каталитическую активность (табл. 14).

2.3. Аналитическое применение электродов, модифицированных гексацианометаллатами

Определение органических соединений

Электрокаталитический отклик ХМЭ с ГЦМ пленками был использован для вольтамперометрического определения органических соединений. Как было установлено, на электроде, модифицированном пленкой ГЦР Ru, можно определять целый ряд органических соединений. Аналитические характеристики вольтамперометрических способов определения рассматриваемых спиртов, альдегидов и органических кислот приведены в табл. 15.

Таблица 15. Аналитические характеристики определения органических соединений на ХМЭ.

Определяемое соединение		Медиатор	Диапазон концентраций, моль/л	C_{\min} , моль/л
Спирты	Этанол	ГЦР Ru	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	8×10^{-5}
	Пропанол		$5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	2×10^{-4}
	Бутанол		$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	5×10^{-4}
Альдегиды	Ацетальдегид		$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	7×10^{-5}
	Бензальдегид		$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	6×10^{-4}
Органические кислоты	Гликолевая кислота		$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$	6×10^{-7}
	Салициловая кислота		$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$	3×10^{-7}
Углеводы	Глюкоза	ГЦФ Ni-Pd	$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	2×10^{-5}
	Мальтоза		$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	3×10^{-5}
	Сахароза		$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	4×10^{-5}
Аминокислоты	Цистеин	ГЦР Ru	$1 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-3}$	8×10^{-6}
	Цистин		$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	2×10^{-5}
	Метионин		$1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	9×10^{-6}
Витамины Группы В	Тиамин	ГЦР Ru	$1 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-2}$	6×10^{-5}
	Рибофлавин		$3 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-2}$	1×10^{-4}
	Пиридоксин		$1 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-2}$	5×10^{-5}
Лекарственные соединения	Инсулин	ГЦР Ru	$1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-4}$	5×10^{-8}
	Гентамицин		$3 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	1×10^{-5}
	Тетрациклин		$5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-3}$	2×10^{-7}
	Доксициклин		$1 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-3}$	8×10^{-7}
	Окситетрациклин		$1 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-3}$	9×10^{-7}
	Парацетамол		$1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2}$	6×10^{-7}

Электрокаталитическое окисление углеводов происходит только в щелочной среде на ХМЭ на основе ГЦФ Ni или ГЦФ Ni-Pd, но лучшие результаты получены на последнем электроде, поэтому его использовали для аналитических целей (табл. 15).

При окислении серосодержащих аминокислот в кислой среде лучшим модификатором является ГЦР Ru. На ХМЭ с этим же модификатором обнаружен каталитический эффект при окислении витаминов группы В и ряда лекарственных соединений. Разработаны способы определения этих БАВ на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru. Аналитические характеристики приведены в табл. 15.

Линейная зависимость каталитического тока от концентрации субстрата наблюдается в широком интервале концентраций: вплоть до $\sim n \times 10^{-5}$ М и ниже для аминокислот и углеводов, на уровне $n \times 10^{-4}$ М для витаминов. Для лекарственных соединений удалось значительно повысить чувствительность определения, предел обнаружения составляет на уровне $n \times 10^{-7}$ М. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.05 во всем диапазоне концентраций.

Разработанные способы могут быть предложены для вольтамперометрического определения органических соединений в различных объектах.

Анализ фармпрепаратов

Электрокаталитический отклик ХМЭ на основе композитных пленок был использован при анализе фармпрепаратов. Предложены методики определения антибиотиков тетрациклинового ряда и парацетамола на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru. Результаты определения этих соединений в различных фармпрепаратах приведены в табл. (16-17).

Таблица 16. Результаты определения антибиотиков тетрациклинового ряда в фармпрепаратах методом вольтамперометрии на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$.

Фармпрепарат (в таблетках)	Аттестованное значение, г	Найдено, г	S_r	$t_{\text{расч}}$
1. Тетрациклин гидрохлорид	0.100	0.096 ± 0.005	0.05	1.96
2. Тетрациклин с нистатином	0.100	0.097 ± 0.003	0.03	2.45
3. Окситетрациклин в Аэрозоле «Оксикорт»	0.300	0.298 ± 0.006	0.02	1.63
4. Доксициклин в сиропо «Вибрамицин»	0.0010	0.0011 ± 0.0001	0.06	1.94

Таблица 17. Результаты вольтамперометрического определения парацетамола в фармпрепаратах на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$.

Фармпрепарат (в таблетках)	Аттестованное значение, г	Найдено, г	S_r	$t_{\text{расч}}$
1. Парацетамол	0.500	0.495 ± 0.005	0.01	2.45
2. Цитрамон	0.180	0.176 ± 0.007	0.04	1.40
3. Седагельгин-нео	0.300	0.304 ± 0.009	0.03	1.09
4. Аскофен	0.200	0.194 ± 0.007	0.04	2.10

Сопутствующие компоненты в анализируемых объектах не мешают определению рассматриваемых органических соединений.

Присутствие нистатина и гидрокортизона, которые являются сопутствующими компонентами в исследуемых фармпрепаратах, не оказывает влияния на результаты определения антибиотиков тетрациклинового ряда, поскольку эти компоненты не растворяются в водной среде, даже при нагревании.

Присутствие анальгина, кофеина, фенобарбитала, какао, аспирина, кодеина, лимонной кислоты, которые входят в состав соответствующих фармпрепаратов, не мешает определению парацетамола. В присутствии этого круга соединений наблюдается хорошая сходимость результатов определения парацетамола ($S_r < 5\%$). Статистическая оценка результатов с использованием величины t -критерия свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности: $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$.

Анализ пищевых продуктов

ХМЭ на основе ГЦР Ru был использован для определения этанола в алкогольных напитках. Присутствие в них алифатических спиртов, альдегидов и оксикислот, которые также окисляются на предлагаемом ХМЭ, не оказывает влияния на определение этанола, так как содержание этих сопутствующих компонентов меньше этанола в несколько сот или тысяч раз. Полученные данные сопоставлены с результатами определения крепости алкогольного напитка гостированной методикой по F - и t -критериям. Анализ результатов, приведенных в табл.18, показывает, что выбранные методы равноточны ($F_{\text{расч.}} < F_{\text{табл.}}$), а расхождения между средними результатами не значимы ($t_{\text{расч.}} < t_{\text{табл.}}$). Из этого следует, что предлагаемый способ вольтамперометрического определения этанола на ХМЭ является правильным.

Таблица 18. Результаты определения этанола в алкогольных напитках методом вольтамперометрии с ХМЭ на основе пленки ГЦР Ru (метод I) и ГОСТ-методом* (метод II), $n=3$, $P=0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$, $F_{\text{табл}} = 5.05$.

Алкогольный напиток	Аттестованное значение, %	Метод I ЦВА($c \pm \delta$), %	Метод II ($c \pm \delta$), %	$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$
1. Вино «Пино Фран»	9-11	9.5 \pm 0.2	9.6 \pm 0.2	1.8	1.96
2. Вино «Кагор №32»	16	15.9 \pm 0.3	16.1 \pm 0.2	1.0	1.05
3. Вино «Мускат серебрянный»	9.5	9.4 \pm 0.2	9.6 \pm 0.3	0.5	1.57
4. Коньяк «Арапат»	40	39.0 \pm 0.4	39.4 \pm 0.5	0.7	1.53

*В соответствии с ГОСТ измерение содержания этанола проводили с помощью ареометра в дистилляте после перегонки спирта из анализируемого напитка.

Анализ биологических объектов

Предложен способ определения глюкозы и инсулина на ХМЭ с ГЦМ при совместном присутствии. Комбинация двух ХМЭ открывает перспективу для определения отношения глюкоза / инсулин, необходимого для лечения больных

диабетом. Определение глюкозы проводили с помощью ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd, а инсулина – на электроде с пленкой ГЦР Ru. Исследовано взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ в интервалах концентраций, характерных для биологических жидкостей (крови, плазмы и сыворотки). Следует отметить, что концентрация глюкозы и инсулина в крови находятся на разном уровне: интервал концентраций для глюкозы составляет 2-14 мМ, а для инсулина – 0.1 – 1.0 мкМ. Установлено отсутствие перекрестной активности медиаторов в определяемом интервале концентраций для каждого соединения. Использование ХМЭ с ГЦМ позволяет проводить определение глюкозы и инсулина при совместном присутствии. Определению не мешают различные компоненты, присутствующие в крови. Для исключения влияния электроактивных примесей в биологических жидкостях, таких как аскорбиновая и мочевая кислоты, использовали защитную пленку из НФ. Анионы этих кислот, заряженные отрицательно, отталкиваются от катионообменной полимерной пленки и не мешает определению. Другие электрофильные соединения либо окисляются в другой области потенциалов, либо содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты, и поэтому не мешают их определению. Результаты определения глюкозы и инсулина в искусственной смеси на фоне физиологического буферного раствора (количественный состав в мМ которого соответствует неорганической составляющей плазмы крови: 118 NaCl, 5.8 KCl, 2.4 CaCl₂, 1.2 MgSO₄, 1.2 KH₂PO₄, 25 NaHCO₃) представлены в табл. 19.

Таблица 19. Результаты вольтамперометрического определения инсулина на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru и глюкозы на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd в модельной системе; n =6, R =0.95, $t_{\text{табл}} = 2.57$.

Аналит	C, М	Соотношение инсулин/ глюкоза	Введено, М мкМ(инсулин), мМ (глюкоза)	Найдено, мкМ(инсулин), мМ (глюкоза)	S _r
Инсулин	1·10 ⁻⁶ М	1 : 100	1.00	1.05±0.02	0.02
		1 : 1000	1.00	0.95±0.05	0.05
Глюкоза	5·10 ⁻³ М	0.01 : 1	5.00	4.9±0.2	0.03
		0.001 : 1	5.00	5.1±0.1	0.02

ХМЭ на основе ГЦФ Ni-Pd является примером неферментативного сенсора на глюкозу. Предлагаемый электрод-сенсор имеет несомненные преимущества перед используемыми биосенсорами на глюкозу: низкая стоимость, простота методики приготовления и высокая стабильность отклика модифицированного электрода.

3. Угольно-пастовые электроды, модифицированные металлофталоцианинами

Металлофталоцианины – это сложные полиеновые азотсодержащие комплексы металлов. К достоинствам этих металлокомплексов следует отнести их химическую стойкость и разнообразие быстрых редокс-переходов. Металлофталоцианины катализируют большой круг электрохимических реакций. При этом хотя бы один участник последовательных превращений реагирует с катализатором через аксиальную координацию с центральным атомом или через периферийное связывание с лигандом.



3.1. Факторы, определяющие электрохимический отклик

На рис. 23 представлена циклическая вольтамперограмма, полученная на УПЭ с включенным комплексом CoPc. В соответствии с литературными

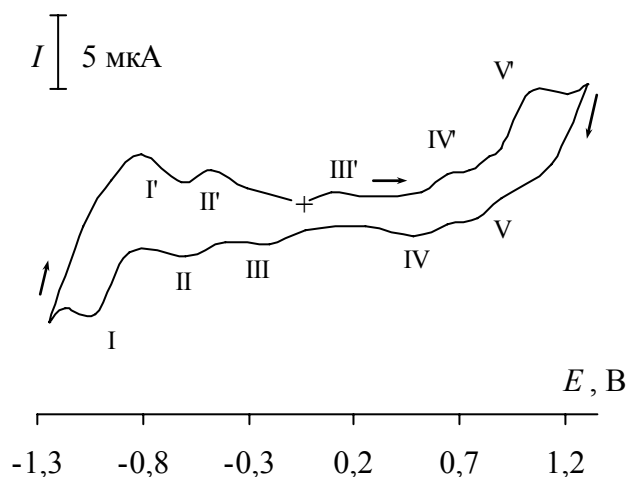


Рис. 23. Вольтамперограмма, полученная на УПЭ, модифицированном CoPc, на фоне 0.5 M Na_2SO_4 .

данными анодно-катодные пики при $E -0.50$ и 0.70 В (пики II и IV) соответствуют редокс парам $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ и $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, то есть происходит изменение степени окисления центрального атома. При $E 1.00$ (пик V) окисляется координированный лиганд, а при $E -1.00$ В (пик I) он восстанавливается. Наряду с процессами, связанными с окислением (восстановлением) центрального атома и органического лиганда на вольтамперограмме в области ~ 0.0 В наблюдается пара

максимумов (пики III, III'), связанная с процессами электровосстановления кислорода, вероятно, присутствующего в угольной пасте, и его ионизации. Аналогичная картина наблюдается и для других металлокомплексов (FePc, NiPc и CuPc).

MPc, введенные в состав УПЭ, проявляют каталитическую активность при электроокислении серосодержащих соединений, причем в зависимости от природы иона металла в комплексе, природы субстрата, а также условий проведения эксперимента в качестве катализатора выступает центральный атом в различной степени окисления или координированный лиганд.

3.2. Каталитический отклик электродов, модифицированных металлофталоцианинами

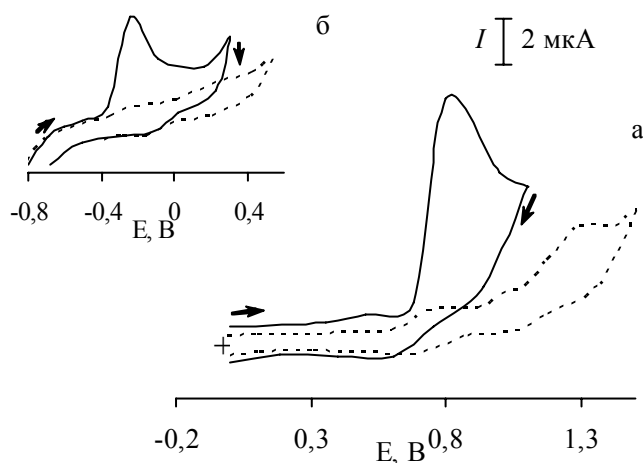


Рис. 24. Вольтамперограммы, полученные на УПЭ, модифицированном CoPc, в отсутствие (---) и присутствии (—) 1×10^{-2} М цистеина на фоне 0.5 М Na_2SO_4 (а) и 0.5 М NaOH (б).

потенциалах, характерных для редокс-пары $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^+/\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$, протекает электрокаталитическое окисление цистеина. При этом существенную роль играет координация молекул субстрата с металлическим центром комплекса MPc. С учетом процесса экстраординации схему электрокатализа можно представить следующим образом:



Электродная реакция включает электроокисление $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ с образованием комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}]^+$, участвующего в окислении аминокислоты через образование экстраординированного комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc} \dots \text{RS}]$ с последующим переносом электрона и регенерацией исходной формы комплекса $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$, при этом цистеин окисляется до цистина.

При регистрации вольтамперограммы, начиная с $E -0.8$ В, в щелочной среде каталитический эффект наблюдается уже в другой области потенциалов, характерной для редокс-пары $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^-$ (рис. 24-б). Механизм процесса сводится к окислению цистеина электрогенерированными частицами $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ и выражается следующей схемой:



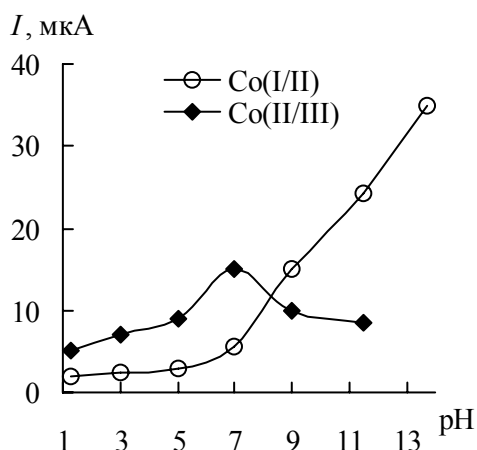


Рис. 25. Зависимости тока окисления цистеина на ХМЭ на основе CoPc от pH при $E = -0.25$ В (□) и $E = 0.70$ В (■).

Электрохимическое поведение аминокислоты зависит от pH раствора. При окислении цистеина на электроде на основе CoPc (рис. 25) получены разные зависимости каталитических токов пиков при $E = -0.25$ и 0.70 В от pH. В первом случае каталитический ток с ростом pH увеличивается, что, вероятно, связано с увеличением доли анионных форм аминокислоты. Во втором случае максимальный каталитический эффект наблюдается в нейтральной среде. Уменьшение каталитического эффекта при $pH > 7$ можно объяснить мешающим влиянием гидроксильных групп, которые окисляются в близкой области потенциалов.

При электроокислении цистеина на ХМЭ на основе CoPc каталитической активностью обладают электрогенерированные частицы $Co^{II}Pc$ и $Co^{III}Pc^+$. Поскольку окисление цистеина сопровождается образованием интермедиата, схему электрокатализа можно представить с позиций модели Михаэлиса-Ментен. Рассчитаны значения константы скорости гетерогенной электрохимической реакции с участием каталитически активных частиц $Co^{II}Pc$ и $Co^{III}Pc^+$. Полученные данные показывают, что большей каталитической активностью обладают электрогенерированные частицы $Co^{III}Pc^+$.

Сопоставлены вольтамперные характеристики электроокисления цистеина на электродах, модифицированных FePc, CoPc, NiPc и CuPc (табл. 20).

Таблица 20. Вольтамперные характеристики окисления серосодержащих соединений на ХМЭ на фоне 0.5 М Na_2SO_4 ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М).

Субстрат	$E_{1/2}(S), В$	MPc	$E_{кат}, В$	$I_{кат}/I_{мод}$
Цистеин	0.80	FePc	0.75	17.0
		CoPc	0.70	18.2
		NiPc	0.90	2.60
		CuPc	1.08	2.22
Тиомочевина	1.04	FePc	1.07	29.7
		CoPc	0.65	58.3
		CuPc	1.15	2.00
Тиоацетамид	1.08	FePc	0.95	40.3
		CoPc	0.68	52.7
		CuPc	1.20	1.45
Метионин	1.44	FePc	0.76	1.33
		CoPc	0.72	1.00
		CuPc	1.28	2.42
Диэтил-сульфид	1.29	FePc	0.84	17.0
		CoPc	0.80	9.30
		CuPc	1.35	61.9

Полученные значения прироста тока ($I_{кат}/I_{мод}$) при окислении цистеина позволяют расположить MPc по их каталитической активности в следующий ряд: $CoPc \geq FePc \gg NiPc > CuPc$ (рис.26). Этот ряд сохраняется для различных частиц – $Co^{II}Pc$, и $Co^{III}Pc$, выступающих в роли катализатора. Среди металлофталоцианинов более эффективными катализаторами являются CoPc и FePc, так как только в этом случае реализуется термодинамическое условие электрокатализа (потенциал редокс-пары катализатора должен быть меньше потенциала окисления субстрата): $E_{1/2}(FePc), E_{1/2}(CoPc) < E_{1/2}(S)$.

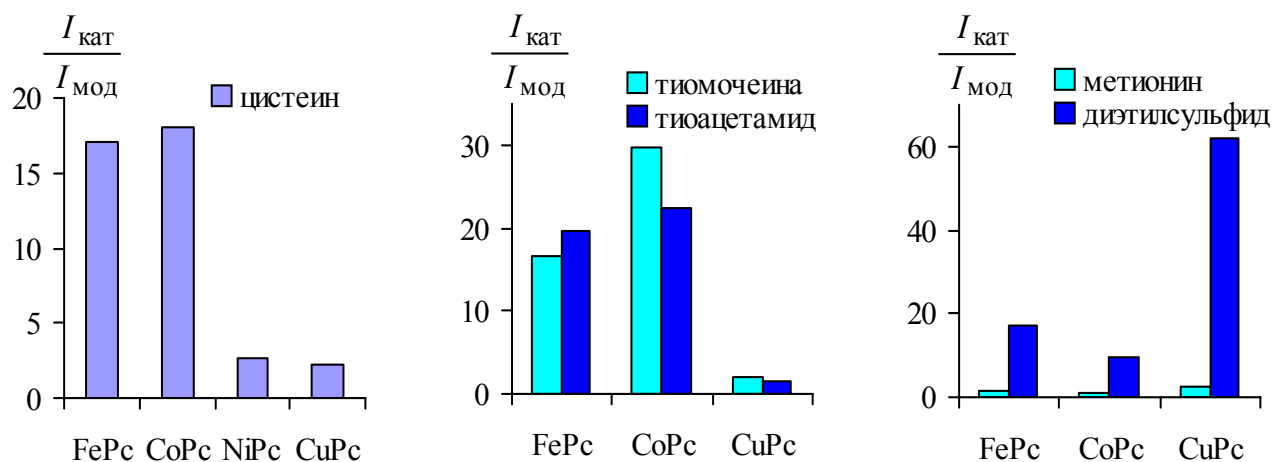


Рис. 26. Зависимость каталитического эффекта от природы МРс при окислении серосодержащих соединений.

Соединения, содержащие **тиокарбонильную** группу (тиомочевина, тиацетамид) и **сульфидную** группу (метионин, диэтилсульфид), также окисляются на ХМЭ с МРс. При электроокислении этих соединений наблюдается значительное уменьшение перенапряжения и увеличение тока окисления модификатора относительно одноэлектронного уровня (табл. 20). В роли катализатора при этом выступает комплекс $M^{III}Pc^+$. При электроокислении тиокарбонильных соединений в большей степени каталитический эффект проявляется в присутствии комплексов FePc и CoPc (рис. 26).

При электроокислении **органических сульфидов**, наоборот, максимальный каталитический эффект наблюдается при использовании ХМЭ на основе CuPc, а в присутствии комплексов FePc и CoPc величина анодного тока изменяется в меньшей степени (табл. 20). В этом случае основным фактором, определяющим каталитический эффект является близость потенциалов медиатора и субстрата (ΔE). Для метионина и диэтилсульфида величина ΔE уменьшается в ряду: CuPc < FePc < CoPc, поэтому каталитический эффект увеличивается в том же порядке (рис. 26).

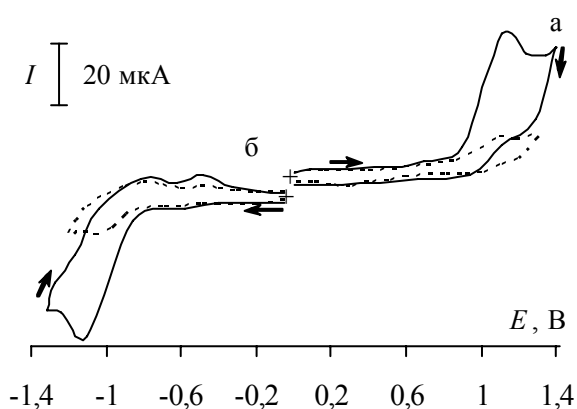
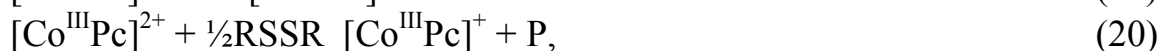
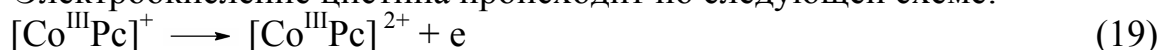


Рис. 27. Вольтамперограммы окисления (а) и восстановления (б), полученные на ХМЭ на основе CoPc, в отсутствие (---) и в присутствии (—) 1×10^{-4} М цистина на фоне 0.5 М Na_2SO_4 .

Каталитическое окисление **цистина** на ХМЭ на основе CoPc происходит при $E \sim 1.10$ В, в то время, как на УПЭ цистин окисляется при $E_{1/2}$ 1.65 В. На вольтамперограмме окисления цистина на ХМЭ наблюдается значительное увеличение тока пика окисления координированного лиганда (рис.27-а). В соответствии с литературными данными можно предположить, что электрокатализ окисления цистина на ХМЭ протекает по внешнесферному механизму, где МРс выступает в роли переносчика электронов.

Электроокисление цистина происходит по следующей схеме:



где P – продукты реакции.

Электрокаталитическое восстановление цистина на ХМЭ на основе СоРс происходит при $E -1.10$ В, то есть в области восстановления фталоцианинового лиганда (рис. 27-б). Доказательством электрокатализа служит увеличение тока пика восстановления модификатора в присутствии цистина, которое зависит от концентрации субстрата. Цистин восстанавливается до цистеина по схеме:

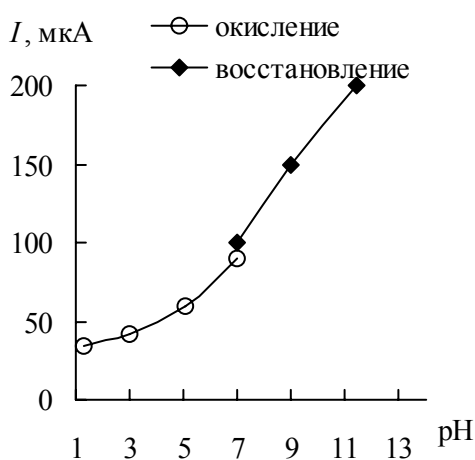


Рис. 28. Зависимости тока окисления и восстановления цистина на ХМЭ на основе СоРс от pH при $E = 1.10$ В (□) и $E = -1.10$ В (■).

Кислотность раствора влияет на эффективность электрокатализа (рис. 28). При окислении цистина каталитический эффект наблюдается только в кислой и нейтральной средах, а в щелочной среде каталитический ток экранируется разрядом фонового электролита (реакцией электрохимического выделения кислорода). При электровосстановлении цистина больший каталитический эффект регистрируется в щелочной среде. В кислой среде пик восстановления лиганда сливается с областью восстановления фонового электролита (реакцией электрохимического выделения водорода). Итак, МРс проявляют каталитическую активность и при окислении, и при восстановлении цистина.

Электрокаталитический отклик ХМЭ на основе МРс использован для определения **пестицидов дитиокарбаминового ряда**. Установлена каталитическая активность СоРс и FeРс, включенных в УПЭ, при окислении карбатиона и набама. Первая ступень окисления пестицидов не изменяется, для второй ступени окисления фиксируется уменьшение перенапряжения на 100 мВ, а также значительный прирост тока по сравнению с немодифицированным электродом. Электроокисление пестицидов наблюдается при $E 0.70$ В, то есть в области потенциалов, характерных для электроокисления МРс, который выступает в роли переносчика электронов.

Результаты показали, что МРс проявляют каталитическую активность при окислении органических соединений, содержащих сульфгидрильную, тиокарбонильную, сульфидную и дисульфидную группы. В зависимости от природы субстрата в роли катализатора выступает центральный атом в различной степени окисления или координированный лиганд. Каталитический эффект зависит от целого ряда факторов: условий регистрации вольтампеограммы, pH раствора, природы центрального атома МРс.

3.3. Аналитическое применение электродов, модифицированных металлофталоцианинами

Определение серосодержащих соединений

Электрокаталитический отклик электродов, модифицированных МРс, использован для определения серосодержащих соединений. Разработаны методики определения органических соединений как в искусственных смесях, так и в реальных объектах. Вольтамперометрическое определение серосодержащих соединений проводили на ХМЭ на основе СоРс. Методики эксперимента отличаются простотой и высокой чувствительностью и заключаются в регистрации электрохимического сигнала на фоне 0.5 М Na₂SO₄ в области потенциалов (0.0 - 1.0) В с помощью ХМЭ на основе МРс. Результаты определения серосодержащих соединений с помощью ХМЭ на основе СоРс представлены в табл. 21. Величина каталитического тока пропорциональна содержанию этих соединений в широком интервале концентраций. Правильность методик оценена методом "введено-найдено".

Предложены методики совместного определения цистеина и цистина на ХМЭ на основе СоРс. Для этого на анодной вольтамперной кривой измеряется ток окисления цистеина при E 0.70 В, а на катодной кривой - ток восстановления цистина при E -1.10 В. Содержание цистеина еще можно определять по каталитическому току при E 0.70 В (или при -0.25 В), а содержание цистина – по приросту тока при этом же потенциале после добавления к раствору сульфита натрия.

Таблица 21. Аналитические характеристики определения серосодержащих соединений на УПЭ, модифицированных СоРс на фоне 0.5 М Na₂SO₄.

Определяемое соединение	E_p , В	Диапазон концентраций, моль/л	C_{min} , моль/л
Цистеин	-0.25	$1 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-3}$	8.2×10^{-5}
	0.70	$1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	7.4×10^{-6}
Цистин	1.10	$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-5}
	-1.10	$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-5}
Диэтилсульфид	0.80	$1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	6.0×10^{-6}
Тиомочевина	0.70	$1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-3}$	7.9×10^{-7}
Тиоацетамид	0.70	$1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	8.2×10^{-6}
Тиобензамид	0.70	$1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$	7.8×10^{-7}

Разработан способ определения пестицидов на основе дитиокарбаматов (карбатиона и набама) с помощью электродов, модифицированных металлофталоцианинами. Зависимость тока каталитического окисления пестицидов на ХМЭ на основе FeРс от их концентрации линейна в широкой области концентраций: от 1×10^{-3} до 1×10^{-7} моль/л. Адсорбционное концентрирование пестицидов приводит к снижению предела их обнаружения и позволяет контролировать содержание пестицидов ниже уровня ПДК (табл.22).

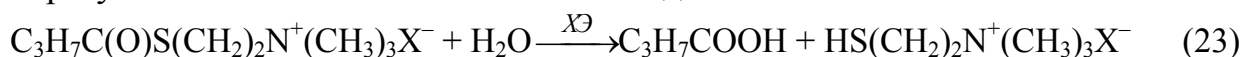
Таблица 22. Аналитические характеристики определения пестицидов дитиокарбаминового ряда с помощью УПЭ, модифицированного FePc на фоне 0.5 М Na₂SO₄.

Субстрат	E_p , В	Диапазон концентраций, моль/л	C_{min} , моль/л (мг/л)	ПДК, мг/л
Карбатион	0.75	$5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-8}$ (0.002)	0.02
Набам	0.75	$5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$ (0.005)	0.02

Предложенные способы вольтамперометрического определения серосодержащих соединений на ХМЭ могут быть использованы в анализе объектов окружающей, фармпрепаратов и пищевых продуктов.

Использование модифицированного электрода при разработке холинэстеразных биосенсоров

Установлена возможность вольтамперометрического определения продуктов гидролиза в системе холинэстераза (ХЭ) – тиохолиновый эфир с помощью электрода, модифицированного комплексом СоРс. В результате холинэстеразного гидролиза иодида (или хлорида) бутирилтиохолина (БТХИ) образуются масляная кислота и галогенид тиохолина:



где X^- – хлорид или иодид.

Из продуктов гидролиза на графитовом электроде способны окисляться в доступной области потенциалов сульфгидрильные соединения и иодид-ионы. Установлено, что на вольтамперограмме, регистрируемой на электроде, модифицированном СоРс, в системе ХЭ – БТХИ наблюдается пик при E_p 0.70 В, который включает два процесса: гетерогенное каталитическое окисление образующегося в результате ферментативной гидролиза тиохолина с участием иммобилизованного в состав ХМЭ комплекса СоРс и гомогенное каталитическое окисление тиола с участием иодид-ионов.

Исследованы варианты изготовления медиаторных холинэстеразных биосенсоров на основе СоРс. Рассмотрено влияние состава угольной пасты, способа иммобилизации ХЭ и медиатора, природы защитной полимерной пленки на свойства биосенсора. Подобран оптимальный состав медиаторного холинэстеразного биосенсора. Более чувствительный отклик биосенсора получен при последовательном нанесении на поверхность УПЭ медиатора СоРс, смеси ХЭ с глутаровым альдегидом и слоя желатина.

Разработанный медиаторный холинэстеразный биосенсор был использован для определения субстратов ХЭ. Определены условия регистрации аналитического сигнала в условиях ПИА. Линейная зависимость величины ПИА-сигнала от концентрации БТХИ наблюдается в интервале от 1×10^{-5} до 2×10^{-3} моль/л и описывается уравнением: $I = a + b \times C$ (I , мкА, C , моль/л), где $a = (7.78 \pm 0.09) \times 10^{-3}$, $b = (1.65 \pm 0.08) \times 10^3$, $r = 0.9992$. Предел обнаружения составляет 4×10^{-6} моль/л. По каталитическому отклику медиаторного биосенсора определены некоторые ингибиторы ХЭ (ионы тяжелых металлов, пестициды триазинового ряда).

4. Амперометрическое детектирование органических соединений по каталитическому отклику модифицированных электродов в потоке жидкости

Высокая стабильность каталитического отклика некоторых ХМЭ позволяет их использовать как амперометрические детекторы в условиях ПИА.

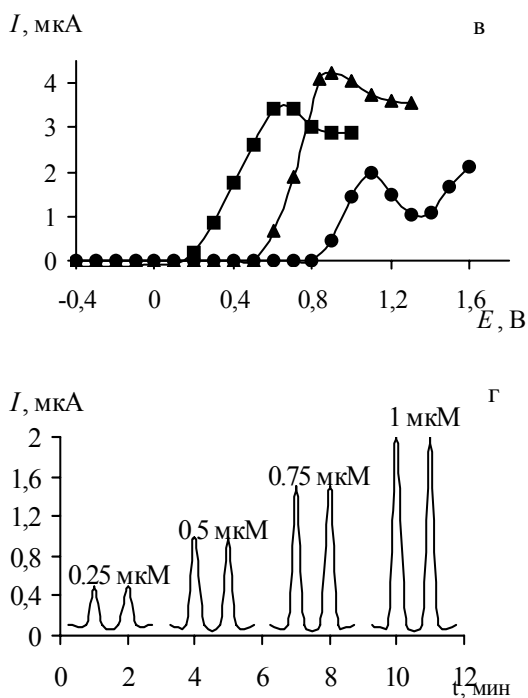


Рис. 29. Зависимость тока окисления аминокислот на ХМЭ на основе ГЦФ Ru на фоне 0.01 М H_2SO_4 от скорости потока (а), объема пробы (б), налагаемого потенциала (в) и от концентрации цистеина (г).

Регистрацию ПИА сигнала проводили в потенциостатическом режиме. Для каждого соединения определяли электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА сигнала. На основании полученных экспериментальных результатов установлены рабочие условия регистрации ПИА сигналов. В качестве примера на рис. 29 представлены зависимости электрокаталитического отклика ХМЭ на основе ГЦФ Ru от объема пробы (V), скорости потока (u) и налагаемого потенциала при проточно-инжекционном определении серосодержащих аминокислот. Максимальная величина ПИА сигнала наблюдается при $V = 0.7$ мл для цистеина и 0.9 мл для цистина и метионина (рис. 29, а), при $u = 3.0$ мл/мин (рис. 29, б) и при $E = 0.6$, 0.8, 1.1 В для цистеина, метионина и цистина соответственно (рис. 29, в).

Расчеты величины дисперсии при разных скоростях потока (максимальная величина равна 3.5) свидетельствуют о том,

что при выбранных условиях реализуется система с относительно малой дисперсией, то есть физическое разбавление пробы в потоке невелико. Воспроизводимость контура и высоты ПИА сигнала вполне удовлетворительна ($S_r < 0.05$). На рис.29-г в качестве иллюстрации представлены ПИА-сигналы при окислении цистеина с разной концентрацией на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ru.

Использование электрокаталитического отклика ХМЭ в ПИА условиях позволяет обеспечить теоретическую производительность до 100 проб/ч.

Аналитические характеристики проточно-инжекционного определения органических соединений на ХМЭ с каталитическими свойствами представлены в табл. 23.

Разработанные методики отличаются простотой и высокой чувствительностью. Интенсивность ПИА-сигнала линейно изменяется от концентрации аналитов в широком интервале (табл.23). Пределы обнаружения лежат на уровне мкмоль, нмоль и даже пмоль, например, для инсулина,

тетрациклина, аскорбиновой кислоты и дофамина. Повышение воспроизводимости и стабильности электрокаталитического отклика ХМЭ в ПИА-условиях связано с обновлением поверхности электрода потоком фонового электролита, с ограничением сорбции исследуемых соединений или продуктов электрохимических реакций на поверхности электрода в потоке, что, в свою очередь, уменьшает риски отравления катализатора. Кроме того, для электрода Pd-ПАн-СУ улучшение метрологических характеристик в потоке по сравнению со стационарными условиями объясняется тем, что ПИА-определения проводятся при потенциалах внутри области допирования.

Таблица 23. Характеристики проточно-инжекционного определения органических соединений на ХМЭ с каталитическими свойствами.

Аналит	Медиатор	Фоновый электролит	E , В	Интервал концентраций, мкмоль	C_{\min} , нмоль
Цистеин	Au-Ir	0.01 М H_2SO_4	0.80	$4.0 \times 10^{-5} - 5.0$	0.02
Цистеин	RuO ₂	0.1 М NaOH	0.60	0.005 – 5.0	4.0
Цистин			1.10	0.01 – 5.0	9.0
Метионин			0.80	0.01 – 5.0	9.5
Цистеин			0.60	0.006 – 5.0	4.0
Цистин	ГЦФ Ru	0.01 М H_2SO_4	1.00	0.01 – 5.0	9.0
Метионин			0.80	0.008 – 5.0	5.0
Тиамин (В ₁)			0.90	0.05 – 5.0	20
Рибофлавин (В ₂)			1.00	0.1 – 5.0	50
Пиридоксин (В ₆)	ГЦР Ru	0.01 М H_2SO_4	0.80	0.02 – 5.0	10
Инсулин			1.00	$5.0 \times 10^{-5} - 0.5$	0.02
Гентамицина			1.00	0.01 – 5.0	5.0
Тетрациклин			1.00	$4.0 \times 10^{-5} - 5.0$	0.02
Этанол	ГЦР Ru	0.01 М H_2SO_4	1.05	0.006 – 30	5.0
Щавелевая кислота	Os (губчатый)	Боратный буфер, pH 9.0	0.80	0.05 – 35	10
	Au		0.75	$2.5 \times 10^{-4} - 2.5$	0.1
Аскорбиновая кислота	Pd-ПАн	0.1 М H_2SO_4	0.35	$2.5 \times 10^{-3} - 2.5$	1.0
			0.75	$2.5 \times 10^{-5} - 2.5$	0.01
Дофамин	Au-НФ	Фосфатный буфер, pH 6.86	0.45	$5 \times 10^{-6} - 2.5$	0.002

Таким образом, ХМЭ с каталитическим откликом могут быть использованы как химические сенсоры, медиаторные биосенсоры и как детекторы в условиях ПИА. При этом достигаются высокие аналитические метрологические характеристики, выгодно отличающие модифицированные электроды от немодифицированных аналогов. Усовершенствование технологий изготовления ХМЭ с каталитическими свойствами и варьирование условий проведения анализа приводит к повышению как чувствительности, так и селективности метода. Проведенные исследования позволяют предложить

алгоритм создания ХМЭ с лучшими операционными характеристиками и прогнозировать область их применения, что расширяет возможности электроаналитической химии.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы изготовления модифицированных электродов на основе платиновых металлов и золота, их бинарных систем, оксидов, металлокомплексов, композитов с полимерными пленками из поливинилпиридина, нафiona и полианилина, а также гексацианометаллатов и фталоцианинов переходных металлов.

2. Сопоставлена каталитическая активность иммобилизованных металлов и композитов на их основе при электроокислении некоторых кислородсодержащих органических соединений. Выявлены биметаллические системы, обладающие большей активностью по сравнению с индивидуальными металлами и позволяющие повысить чувствительность и селективность определения органических соединений.

3. Показано, что включение металлов и биметаллов в поливинилпиридиновую пленку, как правило, приводит к увеличению их каталитической активности. Медиаторные свойства полианилина проявляются при электроосаждении металлов в области допирования. Ионообменные свойства нафiona способствуют концентрированию субстратов, а также исключению влияния мешающих веществ.

4. Установлено влияние состояния поверхности и размера частиц палладия, электроосажденных на графитовых электродах или полимерных пленках, на его каталитическую активность при окислении щавелевой кислоты. С уменьшением размера частиц и ростом степени дисперсности палладия каталитическая активность металла увеличивается.

5. Обнаружена электрокаталитическая активность иммобилизованных гексацианоферратов *3d*-переходных металлов на некоторые аминокислоты и углеводы. Использование смешанных гексацианоферратов металлов в качестве модификаторов приводит к увеличению каталитической активности металлокомплекса и повышению стабильности каталитического отклика. Гетеровалентные оксиды-цианиды рутения проявляют высокую каталитическую активность при окислении некоторых алифатических и ароматических спиртов, альдегидов, органических оксикислот, серосодержащих аминокислот, витаминов группы В и некоторых лекарственных соединений.

6. Установлено, что каталитическая активность фталоцианинов *3d*-переходных металлов в составе угольно-пастовых электродов зависит от природы металла. Комплексы железа и кобальта являются более эффективными катализаторами окисления сульфгидрильных, тиокарбонильных соединений и дисульфидов, а фталоцианины меди – органических сульфидов. Электроокисление цистеина происходит по внутрисферному механизму, в качестве катализаторов выступают частицы $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ и $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^+$. Активность катализаторов зависит от pH раствора.

7. Разработаны способы вольтамперометрического определения ряда органических соединений на модифицированных электродах. Использование электрокаталитического отклика модифицированных электродов позволяет снизить предел обнаружения на один-два порядка, в сочетании с промотирующими или ионообменными свойствами полимерных пленок – на два-четыре порядка, а также значительно повысить селективность и воспроизводимость. Установлена возможность использования модифицированных электродов в качестве амперометрического детектора в условиях проточно-инжекционного анализа с пределом обнаружения на уровне нано- и пикомоль. Каталитический отклик электродов использован при создании химических и биосенсоров. Методики апробированы при анализе объектов окружающей среды, фармпрепаратов, пищевых продуктов и биологических жидкостей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Попеску, Л.Г. Электрокаталитическое определение органических тиокарбонильных соединений на модифицированном фталоцианином кобальта угольном пастовом электроде / Л.Г. Попеску, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 65, № 7. – С. 10-12.

2. Шайдарова, Л.Г. Химически сенсоры на основе модифицированных металлофталоцианинами электродов и их использование для электрокаталитического определения сероорганических соединений / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зарипова, Г.К. Будников // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сборник научных трудов, посвященных юбилею профессора В.Ф. Тороповой. – Казань: Изд-во КГУ, 2000. – С. 232-240.

3. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое определение оксалат-ионов на химически модифицированных электродах / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зарипова, Л.Н. Тихонова, Г.К. Будников, И.М. Фицев // Журн. прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 5. – С. 728-732.

4. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое определение пестицидов на основе дитиокарбаматов на электродах, модифицированных металлофталоцианинами / Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников, С.А. Зарипова // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 8. – С. 839-845.

5. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитический отклик электродов, модифицированных металлофталоцианинами, в системе холинэстеразы - тиохолиновый эфир / Л.Г. Шайдарова, А.Ю. Фомин, С.А. Зиганшина, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 2. – С. 178-184.

6. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрия редокс-пары бензохинон/гидрохинон на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с фталоцианином кобальта / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 2. – С. 193-198.

7. Шайдарова, Л.Г. Определение аскорбиновой кислоты по электрокаталитическому отклику электрода, модифицированного поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным палладием / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Журн. прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 5. – С. 783-790.

8. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление цистеина и цистина на угольно-пастовом электроде, модифицированном оксидом рутения (IV) / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зиганшина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 640-645.

9. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитический отклик стеклоуглеродного электрода, модифицированного поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным палладием, при окислении щавелевой кислоты / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 9. – С. 992-997.
10. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на графитовых электродах, модифицированных пленкой из гексацианоферрата рутения / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зиганшина, Л.Н. Тихонова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 12. – С. 1277-1284.
11. Шайдарова, Л.Г. Амперометрические холинэстеразные биосенсоры на основе угольно-пастовых электродов с фталоцианином кобальта / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зиганшина, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // Журн. прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 244-255.
12. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление гидрохинона и пирокатехина на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным родием, и использование для анализа фармпрепаратов / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 11. – С. 1138-1145.
13. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и амперометрическое детектирование этанола на графитовых электродах, модифицированных покрытием из гексацианометаллатов / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 1974-1979.
14. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление этанола на графитовых электродах, покрытых нафтионовой пленкой с включенными частицами рутения или его комплексов / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 6. – С. 603-609.
15. Шайдарова, Л.Г. Определение глюкозы по электрокаталитическому отклику графитового электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата (II) никеля (III) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников // Ученые записки КГУ. Естественные науки. – 2005. – Т. 147, № 3. – С. 73-80.
16. Шайдарова, Л.Г. Электроокисление щавелевой кислоты на угольно-пастовом электроде с осажденными наночастицами палладия / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников, С.А. Зиганшина, А.А. Можанова, А.А. Бухараев // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 4. – С. 409-416.
17. Шайдарова, Л.Г. Проточно-инжекционное определение водорастворимых витаминов В₁ В₂ и В₆ по электрокаталитическому отклику графитовых электродов, модифицированных пленкой из гексацианорутената (II) рутения (III) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 5. – С. 544-552.
18. Челнокова, И.А. Электрокаталитическое окисление и вольтамперометрическое определение этанола на электродах с электроосажденными частицами платины, осмия или их сплава, включенного в поливинилпиридиновую пленку / И.А. Челнокова, Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, Г.К. Будников // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Межвузовский сборник научных работ. – Саратов: Научная книга, 2005. – С. 293-294.
19. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение аскорбиновой кислоты на графитовом электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с электроосажденным палладием / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 6. – С. 651-659.
20. Зиганшина, С.А. Изучение многофазных наноструктур при помощи атомно-силового микроскопа, работающего в режиме фазового контраста / С.А. Зиганшина,

А.П. Чукланов, А.А. Бухараев, Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Поверхность. – 2006. – № 2. – С. 18-23.

21. Шайдарова, Л.Г. Химический сенсор на основе гексацианорутената рутения для определения парацетамола в фармпрепаратах / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Ученые записки КГУ. Естественные науки. – 2006. – Т. 148, № 1. – С. 82-91.

22. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение инсулина на электроде, модифицированном пленкой гетеровалентного оксида-цианида рутения / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Д.В. Егорова, Г.К. Будников // Ученые записки КГУ. Естественные науки. – 2006. – Т. 148, № 4. – С. 35-43.

23. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и вольтамперометрическое определение дофамина на композитном пленочном электроде с осадком иридия / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 8. – С. 1307-1313.

24. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение гентамицина на электроде, покрытом пленкой гетеровалентного оксида-цианида рутения / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Г.К. Будников // Ученые записки КГУ. Естественные науки. – 2007. – Т. 149, № 1. – С. 51-59.

25. Шайдарова, Л.Г. Проточно-инжекционное определение дофамина на графитовом электроде, модифицированном нафтионовой пленкой с электроосажденными частицами золота / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Д.Р. Салманова, Г.К. Будников // Ученые записки КГУ. Естественные науки. – 2007. – Т. 149, № 4. – С. 90-97.

26. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение цистеина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой золото-иридий / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 6. – С. 949-954.

27. Шайдарова, Л.Г. Определение биогенных аминов по электрокаталитическому отклику графитовых электродов, модифицированных металлическим осмием или пленкой оксида осмия - цианида рутения / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 9. – С. 979-985.

28. Шайдарова, Л.Г. Определение антибиотиков тетрациклинового ряда по электрокаталитическому отклику электрода, модифицированного пленкой гетеровалентного оксида-цианида рутения / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 9. – С. 49-53.

29. Шайдарова, Л.Г. Совместное вольтамперометрическое определение дофамина и аскорбиновой кислоты на электроде, модифицированном бинарной системой золото-палладий / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 1. – С. 43-51.

30. Шайдарова, Л.Г. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии (Обзор) / Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014-1037.

Тезисы некоторых докладов

31. Shaidarova, L.G., Budnikov H.C., Popescu L.G. Electrocatalysis on chemically modified electrodes and its using for S-containing organic compounds determination / L.G. Shaidarova, H.C. Budnikov, L.G. Popescu // International Congress on Analytical Chemistry. Abstract. V. 1. – Moscow, Russia, 1997. – P. G-17.

32. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение S-содержащих соединений в объектах окружающей среды на электродах, модифицированных макроциклическими комплексами / Л.Г. Шайдарова, Л.Г. Попеску, Г.К. Будников // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и проблемы экологии, анализ и контроль объектов окружающей среды. Рефераты докладов и сообщений. № 3. – Москва, 1998. – С. 270.

33. Шайдарова, Л.Г. Использование электродов, модифицированных металлофталоцианинами, в проточном анализе серосодержащих органических соединений / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зарипова, А.Ю. Фомин, Г.К. Будников, И.М. Фицев // Электрохимические методы анализа (ЭМА-99). V Всероссийская конференция с участием стран СНГ. Тезисы докладов. – Москва, 1999. – С. 239-240.

34. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитические свойства композитных полимерных пленок с включенными платиновыми металлами / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием. "ЭМА-2004". Тезисы докладов. – Уфа, 2004. – С. 193-194.

35. Shaidarova, L.G. Electrocatalytic activity of palladium nanoparticles deposited on various graphite electrodes during oxalic acid oxidation / L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, A.V. Gedmina, G.K. Budnikov, S.A. Ziganshina, A.A. Mozhanova, A.A. Buharaev // 8th International Frumkin Symposium "Kinetic of electrode processes". Abstracts. – Moscow, 2005. – С. 151.

36. Shaidarova, L.G. Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of organic compounds at the electrodes modified by noble metals or their binary alloys / L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, A.V. Gedmina, I.V. Ivanova, H.C. Budnikov // International congress on analytical sciences (ICAS-2006). Book of Abstracts. V. 1. – Moscow, Russia, 2006. – P. 282.

37. Shaidarova, L.G. Electrocatalytic properties of mixed hexacyanoferrates with transition metals electrodeposited on carbon electrodes during oxidation of biological active compounds / L.G. Shaidarova, L.N. Davletshina, D.V. Egorova, H.C. Budnikov // International congress on analytical sciences (ICAS-2006). Book of Abstracts. V. 1. – Moscow, Russia, 2006. – P. 281.

38. Будников, Г.К. Химически модифицированные электроды для определения органических соединений / Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, Л.Г. Шайдарова // Материалы Международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий". Т. 1. – Томск, 2006. – С. 7-8.

39. Шайдарова, Л.Г. Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии / Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов: в 5 томах, Т. 4. Новые методы и приборы для химических исследований и анализа. – Москва, 2007. – С. 47.

40. Шайдарова, Л.Г. Органический электроанализ на модифицированных электродах: подходы и перспективы / Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // II Всероссийская конференция по аналитической химии с международным участием. Тезисы докладов. – Краснодар, 2007. – С. 70.

41. Шайдарова, Л.Г. Композитные электроды с включенными микро- и нанокатализаторами в органической вольтамперометрии / Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Материалы VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием (ЭМА-2008). – Уфа-Абзаково, 2008. – С. 120.